

专题代号：○

具有钙钛矿结构的分子铁电材料：设计与合成

游雨蒙，东南大学

报告摘要：

铁电材料是一类重要的功能性材料，由于其中特殊的自发极化和独有的可控极化反转，铁电材料被广泛应用在压电、存储、能源等方面。虽然第一个被发现的铁电材料是分子材料（罗息盐），但经过了近百年的发展，无机铁电体已完全占领了应用的舞台。尽管如此，新时代、新背景下的材料研究对柔性、轻质化、环保等提出了更高的要求，而这些正是分子铁电材料的优势所在。

一直以来，对分子铁电材料的研究，尤其是寻找具有更加优异的铁电性和功能特性的分子基铁电体这一科学问题一直是研究者关注的焦点。尽管大量优秀的分子铁电体被不断地发现，在这其中，国内的研究者也起到了巨大的贡献。但由于分子铁电体对结构的严苛要求，以及预测分子堆积和相变过程的复杂性，分子铁电体研究一直缺乏行之有效的设计思路，因此具有很大的盲目性和随机性。我们在钙钛矿结构这一体系内，通过分子设计与合成，获得了一系列具有优异光电、压电性能的分子基铁电材料，并对理性设计与可控合成进行了初步探索。

个人简介：

游雨蒙本科毕业于南京大学电子系，后于新加坡南洋理工大学获得物理学博士学位。博士毕业后在耶鲁大学与哥伦比亚大学从事博士后研究，2014年回国加入东南大学化学化工学院。2017年被评为“长江学者”青年学者。

游雨蒙近5年以来的工作主要集中在分子铁电材料这一前沿领域，开展了一系列集化学、物理、材料学一体的高度学科交叉的研究工作，合成出多种具有多重极轴、优异压电性和独特光电特性的分子基铁电\压电材料。

代表性论文：

1. Angew. Chem. Int. Ed, 2019, ASAP.
2. Advanced Materials, 2019, ASAP.
3. Advanced Materials, 2017. **29**(29): 1700831.
4. Advanced Materials, 2016. **28**(13): 2579.
5. Science, 2017. **357**(6348): 306-309.
6. Science, 2018. **361**(6398): 151-155.

专题代号：○

磁电复合材料与器件—研究与进展

储昭强, MohammadJavad PourhosseiniAsl, 余中辉, 董蜀湘

北京大学工学院, 北京 100871

Email: sxdong@pku.edu.cn

摘要：在外场（磁或电场）下，多铁材料通过铁磁、铁电和铁弹序参量之间的本征耦合，或者通过多铁异质结中的铁磁、铁电序参量之间的耦合和相互调控，来实现磁场与电场之间的耦合（磁电效应），是当前物理、材料、电子领域的研究者广泛关注的一个研究热点。磁电材料包括单相材料和复合材料两大体系。复合材料包括薄膜和块体两种异质结复合，薄膜异质结的研究多集中于逆磁电效应，块体复合材料则偏向于正磁电效应方面的应用研究。这个报告将介绍本课题组最近研制的铁磁非晶玻璃带（FeBSiC）/压电单晶 PMN-PT 两相异质结复合材料，其谐振磁电耦合系数已经突破 10000V/cmOe，为目前国际上的最高水平。还将介绍磁电复合材料近几年的最新应用研究进展，包括：1）磁场/电流传感器，2）振动（力）与磁场双机理能量回收器，3）磁电存储器，4）电流-电压转换器件，5）基于磁电耦合效应的电或磁可调控电子器件等。本报告系统综述了磁电材料，特别是磁电复合材料与器件方面的研究进展，以及磁电材料的未来发展方向与展望。

关键词：多铁、磁电、磁电器件、传感器

专题代号：○

低维氧化物界面磁性的精确表征与多场调控

郭尔佳^{1, 2}

¹北京凝聚态物理国家研究中心, 中国科学院物理研究所, 北京 100190

²材料与光电研究中心, 中国科学院大学, 北京 100049

Email: cjguo@iphy.ac.cn

摘要:

随着功能电子器件的微型化和集成化, 人们对低维纳米薄膜材料的需求日益提升。与传统半导体和简单金属二元氧化物相比, 含稀土元素的钙钛矿氧化物完全有可能成为未来磁、电、声子和光子学器件的理想材料之一。多功能电子器件的集成离不开异质界面, 而异质界面本身也是一种功能器件。低维氧化物薄膜和超晶格在异质界面处表现出极其丰富的新颖物性, 且对外场非常敏感, 兼具深邃的物理内涵和广阔的应用前景。目前, 对低维氧化物界面物性的研究也是国际上凝聚态物理和材料物理的热点之一。

本次报告将简要介绍报告人过去几年在低维氧化物界面上观测到的应力传递、离子调控、自旋传输等方面的进展, 着重介绍利用极化中子反射技术 (PNR) 并结合多外场 (电场、热场、应力场等条件) 作用下的复杂氧化物界面磁性调控方面的最新进展。利用自旋轨道耦合 [1]、晶格畸变 [2, 3] 和界面电荷累积/耗尽 [4, 5] 等方式高效调控氧化物若干个原胞层内的界面磁性和自旋输运。这系列的结果将为微纳尺度氧化物自旋电子学原理型器件的设计、优化和应用提供新思路和新方法。

关键词: 低维氧化物界面 极化中子反射 自旋轨道耦合 晶格对称破缺

参考文献

[1]. [E. J. Guo](#), et al., Spatially resolved large magnetization in ultrathin BiFeO₃, *Advanced Materials* 2017, 29, 1700790.

[2]. [E. J. Guo](#), et al., Exploiting symmetry mismatch to control magnetism in a ferroelastic heterostructure, *Phys. Rev. Lett.* 2019, 122, 187202.

[3]. [E. J. Guo](#), et al., Nanoscale ferroelastic twins formed in strained LaCoO₃ films, *Science Advances* 2019, 5, eaav5050.

[4]. E. J. Guo, et al., Removal of Magnetic Dead Layer by Geometric Design, *Adv. Funct. Mater.* 2018, 28, 1800922.

[5]. A. Herklotz, E. J. Guo, et al., Reversible control of interfacial magnetism through ion liquid assisted polarization switching, *Nano Lett.* 2017, 17(3), 1665.

专题代号：○

铁电超薄膜中基于肖特基势垒机制的高效光伏效应

樊贞¹

¹先进材料研究所, 华南先进光电子研究院, 华南师范大学, 广州, 510006

铁电材料具有独特的光伏效应,其光电压不受材料带隙限制且光电流可受外电场调控,有望在光伏电池、光驱动器、光传感器、光电存储器等方面取得广泛应用。但目前铁电光伏效应的能量转换效率(PCE)还很低(普遍远低于1%),是该领域面临的主要挑战之一。近年来人们一直试图通过各种手段提升PCE,例如:(1)通过构造Bi₂FeCrO₆双钙钛矿结构将BiFeO₃的带隙从2.7 eV降低至1.4 eV,获得高达8.1%的PCE [R. Nechache, et al., Nat. Photonics. 9, 61 (2014)];(2)在BaTiO₃单晶中利用局部体光伏效应获得超过Shockley-Queisser极限的PCE [J. E. Spanier, et al., Nat. Photonics. 10, 611 (2016)]。比较有趣的是,之前关于铁电光伏高PCE (>1%)的报道大多集中在100 nm以上的厚膜、复合膜和块状晶体中,但这些体系中仍可能存在严重的复合问题,因为铁电材料中载流子迁移率低、寿命短。为了进一步提升PCE,一种可能的手段是通过减小铁电材料厚度来减少载流子的复合(如果载流子复合的减少能够弥补光吸收的损失)。

这里,我们在SrTiO₃衬底上先后制备了SrRuO₃底电极、一系列不同厚度的Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ (PZT)外延薄膜以及Pt上电极。通过测试铁电、介电、导电以及光伏性能与PZT厚度的依赖关系,我们确定了PZT薄膜中光伏效应由界面肖特基势垒所主导,并且估算出了耗尽层宽度。接着,我们将PZT厚度减小至12 nm(接近耗尽层宽度),在该超薄膜中观察到光伏效应的PCE高达2.49% (365 nm 紫外线光照下)。获得如此高PCE的原因是由于薄膜厚度与耗尽层宽度接近可同时抑制载流子复合和降低串联电阻。进一步地,我们利用导电原子力显微镜证明了12 nm厚PZT超薄膜的光电流仍具备可翻转性。以上工作展示了铁电超薄膜具有优异的光伏性能,对于促进高效、轻薄太阳能电池的开发具有一定的意义。

专题代号: ○

Electric-field control of magnetism and transport in multiferroic heterostructures

Y. G. Zhao

Department of Physics and State Key Laboratory of Low-Dimensional Quantum
Physics, Tsinghua University, Beijing 100084
Email: ygzhao@tsinghua.edu.cn

Abstract: With the fast development of information storage, exploiting new concepts for dense, fast, and non-volatile random access memory with reduced energy consumption is a significant and challenging task. To realize this goal, electric-field control of magnetism is crucial. In this regard, multiferroic materials are important and have attracted much attention due to their interesting new physics and potentials for exploring novel multifunctional devices [1, 2]. In the multiferroic materials, electric polarization can be tuned by applying an external magnetic field or vice versa. This magnetoelectric (ME) effect originates from the coupling of the magnetic and ferroelectric orders. However, single-phase multiferroic materials are rare and the multiferroic heterostructures, composed of ferromagnetic (FM) and ferroelectric (FE) materials, provide an alternative way for exploring the ME coupling effect. One of the key issues in the study of the FM/FE heterostructures is the control of magnetism via electric fields, which is essential for the new generation information storage technology. We have combined ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ (PMNT) with different materials and studied the electric-field control of magnetic and electronic transport properties of thin films and magnetic tunnel junctions grown on PMNT [3]. In this talk, I'll present our recent progress in electric-field control of magnetism in magnetic thin films, multilayers, magnetic tunnel junctions and small islands grown on PMNT, involving some interesting behaviors as revealed by both macroscopic and spatially-resolved techniques [4], for example, the giant nonvolatile manipulation of magnetoresistance in magnetic tunnel junctions by electric fields via magnetoelectric coupling. Our work demonstrates the interesting new physics and potential applications of electric-field control of magnetism in multiferroic heterostructures.

Keywords: multiferroic heterostructures, electric-field control of magnetism and transport, magnetic tunnel junctions, mesoscopic

References

- [1] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, *Nature* 442, 759 (2006).
- [2] R. Ramesh and N. A. Spaldin, *Nature Mater.* 6, 21 (2007).
- [3] S. Zhang et al., *Phys. Rev. Lett.* 108, 137203 (2012); S. Zhang et al., *Scientific Reports* 4, 3727 (2014); L. F. Yang et al., *Scientific Reports* 4, 4591 (2014); P. S. Li et al., *Adv. Mater.* 46, 2340 (2014); Z. Lin et al., *Scientific Reports* 5, 14133 (2015).
- [4] A. T. Chen et al., *Adv. Mater.* 28, 363 (2016); Y. Liu et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 3784 (2016), P. S. Li et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, 2642 (2017), Y. Sun et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, 10855 (2017); Y. Ba et al., *Adv. Func. Mater.* 28, 1706448 (2018); A. T. Chen et al., *Nature Commun.* 10, 243 (2019).

专题代号: O

SrTiO₃表面的可擦洗二维电子气

王骁 (Xiao Renshaw Wang)¹、韩坤¹、吕伟明²、颜世申²

¹School of Physical and Mathematical Sciences, Nanyang Technological University (新加坡南洋理工大学), Singapore 637371

²自旋电子学研究所, 济南大学, 济南, 山东 250022

Email: renshaw@ntu.edu.sg

摘要:

With the unprecedented advances in the material fabrication, oxide-based heterostructures and superlattices can now be synthesized with superior crystallinity and atomic abruptness. These high-quality interfaces provide an ideal platform for the investigation and utilization of the interfacial interplays of charge, spin, lattice, and orbit. For instance, the emergent while unexpected interfacial effects, such as two-dimensional electron gas (2DEG) [1,2], were discovered.

In this talk, I will present one of our recent studies, where we demonstrated an erasable and recreatable 2DEG at an interface between an amorphous Sr₃Al₂O₆ (*a*-SAO) overlayer and a single crystalline SrTiO₃ (STO) substrate [3]. As shown in Figure 1, by depositing or removing the *a*-SAO at room temperature in a facile room temperature process, the 2DEG in the oxide heterostructure can be recreated or erased, respectively. Furthermore, in the process of removing the *a*-SAO, an additional transition of nonlinear to linear Hall resistance is also observed, demonstrating two types of carriers in the oxide heterostructure. I will discuss the origin of the 2DEG and also the impact of the dielectric properties of the STO onto the 2DEG.

We believe the water-dissolvable 2DEG with an advantage of room-temperature erasing, creation and patterning processes could inspire an approach for realizing the highly demanded environment-friendly and recyclable electronic devices in a facile and scalable manner. Furthermore, the physics involved in the 2DEG also provides insights into the properties of SrTiO₃ surface and related 2DEG.

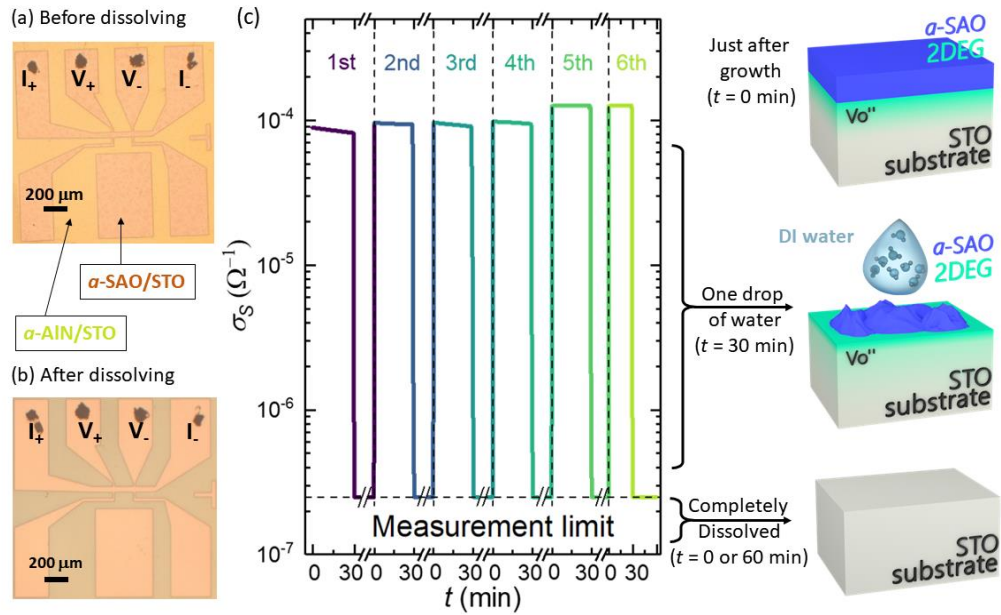


Figure 1. Water-dissolvable and recyclable electronic devices. 20 nm a -SAO/STO (001) heterointerface with a Hall bar pattern (a) before and (b) after the a -SAO overlayer dissolving into the DI water. (c) Time dependence of sheet conductance, σ_S , at 300 K in ambient condition for 20 nm a -SAO/STO (001). The vertical dash lines indicate that a drop of water is added on the Hall bar device, the horizontal dash line indicates the measurement limit. The right panels schematically illustrated the three states of the electronic device: (top) metallic just after growth (at each $t = 0$ min), (middle) a fast metal-to-insulator transition with one drop of DI water added on the device (at each $t = 30$ min), and (bottom) becoming insulating after the a -SAO fully dissolved into the DI water (at each $30 \text{ min} < t < 60$ or 0 min).

关键词：氧化物 二维电子气 水溶性 SrTiO₃

参考文献

- 【1】 Ohtomo, A., Muller, D. A., Grazul, J. L. & Hwang, H. Y. Artificial charge-modulation in atomic-scale perovskite titanate superlattices. *Nature* **419**, 378–380 (2002).
- 【2】 Ohtomo, A. & Hwang, H. Y. A high-mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface. *Nature* **427**, 423–426 (2004).
- 【3】 K. Han, K. G. Hu, X. Li, K. Huang, Z. Huang, S. W. Zeng, D. C. Qi, C. Ye, J. Yang, H. Xu, A. Ariando, J. B. Yi, W. M. Lü, S. S. Yan, and X. Renshaw Wang, Erasable and recreatable two-dimensional electron gas at the heterointerface of SrTiO₃ and a water-dissolvable overlayer, *Science Advances*, accepted (2019).

基金项目： X.R.W. acknowledges supports from the Nanyang Assistant Professorship grant from Nanyang Technological University and Academic Research Fund Tier 1 (RG108/17 and RG177/18) and Tier 3 (MOE2018-T3-1-002) from Singapore Ministry of Education.

专题代号：○

氧化物钙钛矿二维材料的制备及其铁电畴结构的调控

聂越峰

南京大学现代工程与应用科学学院材料系
南京大学固体微结构物理国家重点实验室

Email: ynie@nju.edu.cn

摘要：

钙钛矿结构过渡金属氧化物中存在包括高温超导在内的丰富强关联量子现象，类比于从石墨到单层石墨烯获得优异物性与巨大应用前景，实现钙钛矿氧化物二维体系有望得到更为丰富而新颖的二维强关联量子现象。传统二维材料如石墨烯的制备依赖于其体块中的层状结构且其层间由弱范德瓦尔斯力结合的特性，主要通过机械剥离或自限制的薄膜生长方式以获得。然而，钙钛矿具有非层状的三维晶体结构，难以实现机械解理也不存在自限制的薄膜生长模式，其二维材料的制备面临极大的挑战。

现代薄膜制备技术如氧化物分子束外延（MBE）方法的发展为此提供了机会，但氧化物薄膜具有复杂的生长机制，仍然难以实现单个原子层的精确控制，从而限制了钙钛矿氧化物二维材料的制备与研究。通过进一步揭示反射式高能电子衍射（RHEED）原位监控技术的内在机理，我们实现了单原子层精度的氧化物薄膜的精确制备^[1]。同时，利用可溶性中间层的方法^[2,3]，我们通过 MBE 方法首次在氧化物钙钛矿体系中获得了低至一个单胞层厚度的二维晶体薄膜并成功实现转移^[4]，使过渡金属钙钛矿氧化物成为了一个全新的关联二维材料体系。作为一个应用例子，我们在超薄多铁材料 BiFeO₃ 二维晶体膜中观测到巨大的晶格畸变与自发极化现象，展现出二维极限下过渡金属钙钛矿氧化物中可出现丰富而新颖的物象。另外，还将结合近期的一些工作进展做进一步讨论。

关键词：分子束外延，多铁，二维材料，氧化物钙钛矿，铁电畴结构

参考文献

[1] H.Y. Sun, et al. *Nat. Commun.* 9.1, 2965 (2018)

[2] D. Lu, D. et al., *Nat. Mater.* 15, 1255 (2016).

[3] S. S. Hong, et al. *Sci. Adv.* 3, eaao5173 (2017).

[4] D.X. Ji, et al. *Nature* 570 87–90 (2019)

专题代号：○

皮米精度测量介电材料中局域晶格畸变

高鹏

北京大学量子材料科学中心和电子显微镜实验室，物理学院，北京大学，北京，100871

Email: p-gao@pku.edu.cn

基于球差矫正的扫描透射电子显微镜的先进成像技术，我们能够在氧化的阴、阳离子同时成像，并且在皮米（pm）精度上测量局域的离子之间的键长，从而研究介电材料中电荷晶格相互作用。本报告主要包括以下几部分内容：**1.** 我们研究了四方 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 薄膜中的表界面的极化屏蔽机制。我们发现在 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 薄膜中不同极化取向的铁电畴中的表面和界面的原子结构很不一样，在表面界面薄层中会存在“铁电死层”，并且铁电死层的厚度依赖于极化的取向【1, 2】。此外，随着厚度减小，薄膜表极化强度减小，但是即使当薄膜厚度降低到 1.5 个单胞层，即 0.6 纳米的厚度，极化也不会完全消失【3】。这些发现为铁电薄膜、铁电陶瓷、铁电表面催化等应用提供了非常重要的信息。**2.** 我们研究了 SrTiO_3 位错处的 flexoelectric 效应。我们发现在 10° SrTiO_3 双晶的位错核附近由于存在很大的应力梯度，导致很明显的极化产生。在位错核附近的两个单胞层内，极化的大小高达 $\sim 28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 【4】。这个研究结果为解释位错的电输运行为提供了新的机理。**3.** 我们最近研究了 $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 超晶格中 vortex，精确测量了单个 vortex 中极化的大小【5】，并且研究了外场下的 vortex 的演化行为。

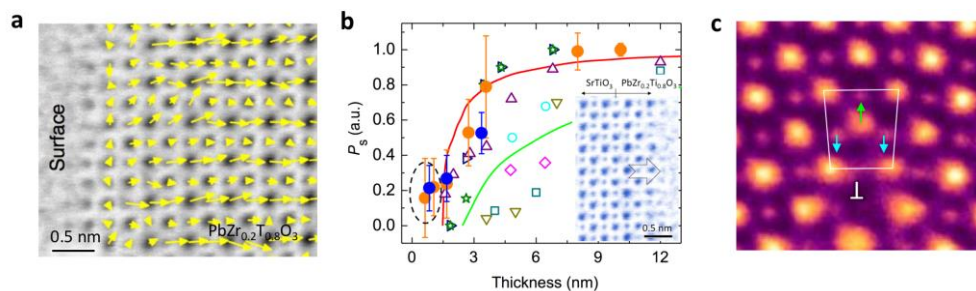


图 1 原子像定量分析技术研究晶体的表界面和缺陷。(a) $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 薄膜表面极化。(b) 铁电薄膜中厚度依赖的极化大小。(c) 挠曲电效应的原子尺度实验证据和 SrTiO_3 位错的极化。

关键词：球差矫正电镜 原子像 图像定量分析 皮米测量 铁电极化

参考文献

- 【1】 Nature Commun. 7, 11318 (2016)
- 【2】 PRB 97, 180103(R) (2018)
- 【3】 Nature Commun. 8, 15549 (2017)
- 【4】 PRL 120, 267601 (2018)
- 【5】 Science Advances, in press, (2019)

基金项目:国家自然科学基金项目(NO. 51672007); 国家重点研发计划(NO. 2016YFA0300804)

专题代号：○

电介质材料电损伤的磁热靶向自修复

李琦、何金良

清华大学电机系，北京 100084

Email: qili1020@tsinghua.edu.cn

摘要：

绝缘电介质在长期运行过程中形成的电树缺陷是其发生绝缘破坏的主要原因。长期以来，固体绝缘材料的电树缺陷被认为是不可逆转的永久损伤，针对电树枝老化的研究主要是通过添加电压稳定剂、电树阻挡剂等延缓电树发展。然而绝缘材料的电树老化难以避免，电树缺陷一旦形成将大大降低绝缘寿命，甚至造成设备的永久破坏。

为了获得兼具电损伤修复功能和高介电强度的绝缘材料，课题组以聚烯烃电缆绝缘材料为基材，利用纳米颗粒在聚合物中的熵耗散迁移行为，结合超顺磁纳米颗粒的磁热效应，实现了热塑性绝缘材料的电树损伤靶向重复修复。通过基于高斯链模型的分子动力学模拟和微观实验表征，验证了电树损伤修复过程中纳米颗粒的迁移、扩散行为。泄漏电流和局部放电测试表明，该自修复方法能够使产生电树损伤的聚烯烃绝缘材料的电气绝缘性能得到完全恢复，并在多次修复中保持和纯聚烯烃绝缘相同的水平。该缺陷修复机制使用极低的超顺磁纳米颗粒填充量（0.1 vol.%以下）便可以实现，因此能够将自修复绝缘材料的电气击穿强度维持在基材的94%以上（如490 kV/mm），满足超特高压电缆输电等电力能源领域的应用需求。另外，针对电力电子器件、电动汽车无线充电装置等电气设备，该方法也有望在这些领域实现绝缘材料损伤的带电自修复和在线维护。

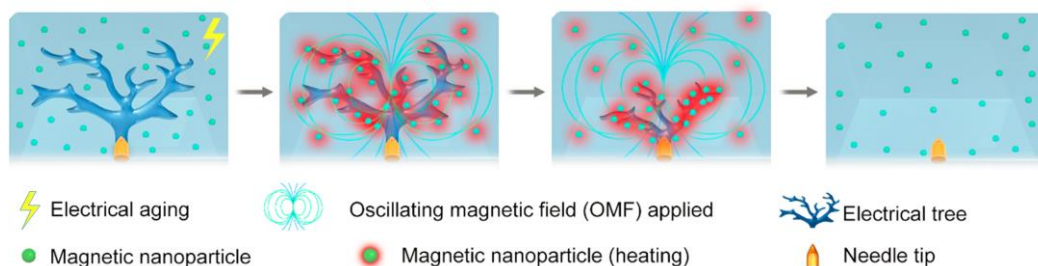


图1 电树靶向追踪和修复机制示意图

关键词：绝缘电介质 自修复

参考文献

- 【1】 Y. Yang *et al.*, Self-healing of Electrical Damage in Polymers Using Superparamagnetic Nanoparticles, *Nat. Nanotech.*, 2019, 14(2), 151-155.

基金项目：国家 973 项目（NO. 2014CB239505）

专题代号：○

斜切基片对氧化物薄膜的应变调控研究

林媛

电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室，成都 610054

Email: linyuan@uestc.edu.cn

摘要：由于氧化物薄膜的物理性能与薄膜中的应变有着密切的关系，通过调控薄膜中的应变进而对薄膜性能进行调控，是氧化物薄膜领域的研究热点。常用的应变调控方法包括在不同的基片上通过外延生长在薄膜中引入不同的晶格失配应变，或外延生长不同厚度的薄膜获得不同程度的应变弛豫。近年来，研究发现，在斜切基片上高质量外延生长的薄膜，由于薄膜的晶格与基片表面台阶会实现畴匹配，因而薄膜的应变会被基片表面台阶所调控。

课题组团队采用斜切基片对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 、 $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ 、 VO_2 等薄膜材料在斜切基片上的应变及物性调控进行了较为系统的研究，提出了周期性的畴结构模型及相应的应变弛豫模型，对不同斜切角度下薄膜的宏观应变行为进行了合理的解释，并观测到由于斜切基片表面台阶流的畴匹配应变调控而出现的薄膜物性的各向异性。这一研究结果有助于深入认识基于斜切基片的应变调控机理，为发展新的薄膜应变调控方法打下了基础。

关键词：应变调控、氧化物薄膜、斜切基片

参考文献：

- 【1】 G. Yao, *et al.*, Influence of vicinal surface on the anisotropic dielectric properties of highly epitaxial $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ thin films, *Nanoscale*, 2017, 9(9), 3068-3078.
- 【2】 G. Yao, *et al.*, Surface step terrace tuned microstructures and dielectric properties of highly epitaxial $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films on vicinal LaAlO_3 substrates, *Sci. Rep.*, 2016, 6, 34683.

基金项目：国家自然科学基金项目（Nos. 11329402, 51372034, 61825102）

专题代号：○

弛豫铁电体与高压电效应是否存在必然的联系？

李飞

西安交通大学电子材料研究所，陕西省西安市咸宁西路 28 号，710049

自 20 世纪 60 年代 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 被发现以来，弛豫铁电材料一直是铁电领域的研究热点。弛豫铁电体受到广泛关注不仅仅是因为它具有特殊的极化状态和电畴结构（如：极性纳米微区、玻璃态畴结构等），同时也是由于它表现出了优异的介电、光电和压电性能，为诸多器件的性能提升带来了机遇。

通过近 20 年的研究工作，人们普遍认为 $\text{Pb}(\text{B}^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ 体系中的高压电、高机电耦合性能与弛豫铁电体所特有的极性纳米微区息息相关。但是，目前支持这一观点的论据仍然不够充分。同时，需要注意的是：到目前为止，只有 $\text{Pb}(\text{B}^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ 体系的压电性能明显优于 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 、 BaTiO_3 等传统铁电材料。其他弛豫铁电体系，如 $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 、 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ 等，并没有在压电性能上表现出明显的优势。这不由得使人们产生疑问：“弛豫铁电体与高压电效应是否存在着必然的联系？”。

在本报告中，我将结合课题组近期在弛豫铁电材料方面的研究工作，讨论铁电材料中压电效应与“（介电）弛豫”的内在联系，希望能够为新型高性能压电材料的设计工作提供帮助。

本研究工作是在国家自然科学基金、国家重点基础研究发展计划（973 计划）等项目的资助下完成的。

专题代号: ○

Voltage control of interfacial magnetism in multiferroic based spintronic devices

Shishun Zhao, Qu Yang, Mengmeng Guan, Zhongqiang Hu, Ziyao Zhou,

Ming Liu

Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of the Ministry of Education & International Center for Dielectric Research, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

One of the central challenges in realizing magnetoelectric (ME) devices lies in finding a deterministic way to modulate magnetism in integrated circuits with a circuit-operation voltage. Ionic liquid (IL) gating on magnetic thin films with abundant electronic, chemical and magnetic interactions at the interface has become an emerging technology for controlling magnetism in a fast, compact and energy-efficient way. Compared with conventional strain effect dominated piezo/ferroelectric layer multiferroics, IL gating method has advantages like small gating voltage ($V_g < 5$ V), easy-to-integration and compatibility with varied substrates such as Si, flexible substrates etc. In addition, unlike the oxide structures require a high temperature to overcome the oxidation energy barrier, the IL gating control process can be operated at room temperature, suitable for applications in room temperature environment. Here, we will summarize our recent progresses of IL gating control of magnetism in varied magnetic heterostructures, as well as in different manners.^[1-5] As IL gating process, proven to be a truly powerful and compatible gating method, enables giant ME tunability in different heterostructures and provides a tremendous potential in next generation of voltage-tunable spintronics/electronics.

1. S. Zhao, Z. Zhou, B. Peng, M. Zhu, M. Feng, Q. Yang, Y. Yan, W. Ren, Z.G. Ye, and Y. Liu. M. Liu, Adv. Mater. 29, 1606478 (2017)
2. Q. Yang, L. Wang, Z. Zhou, S. Zhao, G. Dong, Y. Chen, T. Min, M. Liu, Nature Communication, 9, 991 (2018)
3. S. Zhao, L. Wang, Z. Zhou, C. Li, G. Dong, L. Zhang, B. Peng, T. Min, Z. Hu, J. Ma, W. Ren, Z.-G. Ye, W. Chen, P. Yu, C-W Nan, M. Liu, Adv. Mater. DOI: 10.1002/adma.201801639 (2018)
4. M. Guan, L. Wang, S. Zhao, Z. Zhou*, G. Dong, W. Su, T. Min, J. Ma, Z. Hu, W. Ren, Z.-G. Ye, C.-W. Nan, M. Liu, Adv. Mater. DOI: 10.1002/adma.201802902 (2018)
5. Q. Yang, Z. Zhou, L. Wang, H. Zhang, Y. Cheng, Z. Hu, B. Peng, and M. Liu, Adv. Mater., 30, 1800449, (2018)

专题代号：○

二维铁电能做什么？

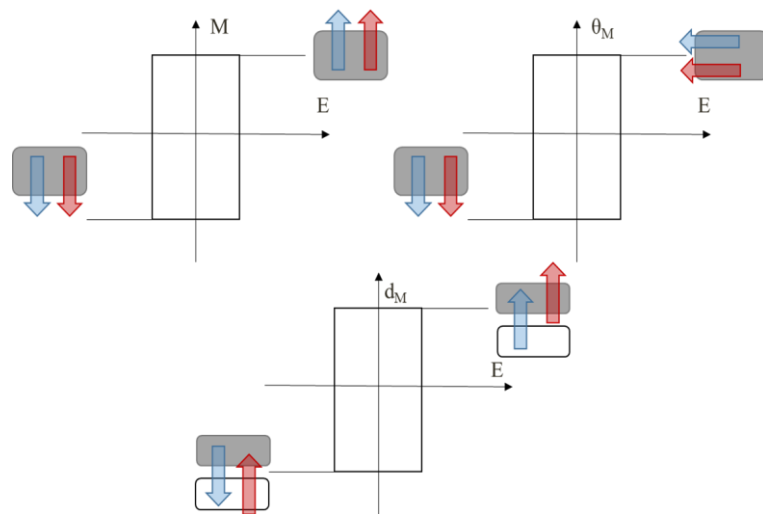
吴梦昊

华中科技大学物理学院，武汉 430074

Email: wmh1987@hust.edu.cn

摘要：在最近几年的一些研究中，第一性原理计算预测出铁电性可存在于一系列二维范德华材料中，并有数例已得到实验证实。对于二维铁电潜在应用，报告人将以几个典型的相关研究为例，探索二维铁电相较于传统铁电可能的突破点：除了尺度的减小有利于其高密度集成，二维材料的范德华界面也有助于和不同晶格的金属电极或半导体材料更好地结合；相较于传统铁电体多为宽带隙绝缘体，二维铁电体有不少可能是小带隙高迁移率半导体，也带来了新型高效的数据读写方式；在二维铁电基础上预测的一系列二维多铁体系中还可能出现新型的磁电耦合和电写磁读的机制，比在传统材料中更为丰富多样，有望克服其铁磁、铁电和磁电耦合难以兼得的

传统铁电漏电、疲劳等烦恼，也有一定的在二维铁电中得到



矛盾；
劳等
希望
解决。

图 1 几种二维磁电耦合方式

关键词：二维铁电；范德华界面；二维多铁；磁电耦合

[1] Nano Lett., **16**, 7309; **16**, 3226 (2016); **17**, 6309 (2017)

[2] Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. **8**, e1365 (2018)

[3] J. Phys. Chem. Lett. **8**, 1973 (2017)

[4] Phys. Rev. B **87**, 081406 (2013R)

[5] J. Am. Chem. Soc. **134**, 14423 (2012); **139**, 11506 (2017).

[6] National Sci. Rev. 2019, in press

基金项目：国家自然科学基金项目 (NO. 21573084)

专题代号：O

有机无机杂化钙钛矿(MV)[XI_3Cl_2](X=Bi,Sb)的合成与电学性能表征

雷蕴麟^a、王守宇^{a*}、马爽^a、史宇^a、刘卫芳^{b*}

a.天津师范大学, 物理与材料科学学院, 天津, 300387

b.天津大学, 理学院, 天津市低维功能材料物理与制备技术重点实验室, 天津, 300350

Email: ylylei@163.com

sywang@mail.tjnu.edu.cn

摘要: 有机无机杂化钙钛矿材料因为其结构可调性、独特的光学、电学和催化等物理化学性能, 近些年来受到了广泛的关注, 获得具有优异特性的有机无机杂化钙钛矿材料对于构建先进工业器件将具有很重要的意义。

我们通过水热法合成了有机无机杂化钙钛矿材料(MV)[BiI_3Cl_2]和(MV)[SbI_3Cl_2], 并分别对他们进行了介电性能、铁电性能和光电探测器性能的研究。研究发现(MV)[BiI_3Cl_2]具有0.005-0.04 kV/cm 的超低矫顽场¹, 相比于PVDF (500-1700 kV/cm),² TGS (4.3 kV/cm),³ RS (0.07-0.1 kV/cm),² BTO (10~60 kV/cm), $[NH_4][M(HCOO)_3]$ (2.8~13.5 kV/cm),⁴ PZT (20~80 kV/cm) and α -DIPAB (5 kV/cm).⁵ 要低好几个数量级。 研究中发现在 40 V/cm 的电场下(MV)[BiI_3Cl_2]可实现 70%以上的介电可调性, 该特性将在器件的应用中大大的降低器件能量的损耗。通过压电力显微镜和导电性显微镜对(MV)[BiI_3Cl_2]的单晶和薄膜的畴结构和翻转动力学、电输运特性进行研究表明, 探针的不同扫描方向会影响探针的屈曲效应(buckling), 从而影响面外电学信号。在对面外铁电畴测试时, 探针的屈曲效应也会产生面外信号, 从而影响面外畴结构的测试, 因此探针运动方向对屈曲效应的影响规律对准确通过 PFM 获得面外畴结构的信号具有一定的参考价值。

我们制备了基于(MV)[SbI_3Cl_2]单晶的光电探测器, 研究发现(MV)[SbI_3Cl_2]具有 1.5eV 的较低带隙, 能对 200nm 到 600nm 波长的入射光进行光电响应探测。在功率为 5mW、波长为 532nm 激光照射下, 该探测器的外量子效率(EQE)为 13%, 响应速度为 $t_{rise}=1.467s$, $t_{decay}=1.285s$ 。这种具有较低带隙和较宽波段光响应的材料将提供一种低毒高效的备选光电器件材料。

关键词: 有机无机杂化钙钛矿 铁电体 介电可调性 光电探测器

参考文献

- 【1】 Lei Y, Wang S, Ma S, et al. Ultra-low electric field-driven dielectric tunability in hybrid ferroelectric (MV)(Bi₃Cl₂). Applied Physics Letters, 2019, 114(18): 182902.
- 【2】 Wieder H H. Ferroelectric polarization reversal in rochelle salt. Physical Review, 1958, 110(1): 29.
- 【3】 Pandian M S, Ramasamy P, Kumar B. A comparative study of ferroelectric triglycine sulfate (TGS) crystals grown by conventional slow evaporation and unidirectional method. Materials Research Bulletin, 2012, 47(6): 1587-1597.
- 【4】 Xu G C, Zhang W, Ma X M, et al. Coexistence of magnetic and electric orderings in the metal-formate frameworks of [NH₄][M (HCOO)₃]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(38): 14948-14951.
- 【5】 Fu D W, Cai H L, Liu Y, et al. Diisopropylammonium bromide is a high-temperature molecular ferroelectric crystal. Science, 2013, 339(6118): 425-428.

基金项目：国家重点研发计划项目(No. 2018YFB0703500), 国家自然科学基金项目 (No. 51572193),天津市自然科学基金项目 (No. 17JCYBJC17600).

专题代号：O

Ca₃Ti₂O₇ 陶瓷及薄膜铁电性能的研究

马爽^a、王守宇^{a*}、史宇^a、佟保远^a、刘卫芳^{b*}

a.天津师范大学，物理与材料科学学院，天津，300387

b.天津大学，理学院，天津市低维功能材料物理与制备技术重点实验室，天津，300350

Email:sywang@mail.tjnu.edu.cn

mashuang1995@126.com

摘要：单相多铁材料由于内部可以存在磁电耦合效应，而且结构单一，易于制备，具有很大的应用前景。杂化非本征铁电体(HIF)被发现以来，类钙钛矿氧化物（通常指的是具有 Ruddlesden-Popper（简称 RP）¹结构的钙钛矿氧化物，其分子式可以写成 $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ 形式）引起广大科研者的格外注目。在结构构成上，通常把它看作有 AO 岩盐层与单层的 BO_6 八面体 ABO_3 钙钛矿层交替排列而成²，因此还可以写成 $(AO)(ABO_3)_n$ ，其中 $n \geq 1$ 。Ca₃Ti₂O₇ (CTO) 具有 RP 结构特点，第一性原理计算表明 CTO 中存在的氧八面体的转动和氧八面体倾斜非极性畸变³，这两种非极性畸变的杂化会导致一种布里渊区极化模的产生，即引起 A 位 Ca²⁺ 离子偏离平衡位置所导致长程电荷有序的出现。这一发现为寻找新型多铁材料开辟了一条全新的道路。

目前，有关 CTO 的单晶，陶瓷⁴，薄膜的电学特性的报道中，都是利用 PUND（Positive Up Negative Down）方法表征材料的电滞回线。这种方法可以排除 CTO 非极性成分对铁电极化的影响，虽然能够在各种不同频率下测量样品的电滞回线，但却无法获悉样品的电导等因素的影响，例如漏电流会明显影响样品的铁电剩余极化值。所以反映样品特性的动态电滞回线的表征迫切需要开展。我们通过固相反应法，合成高质量的 Ca₃Ti₂O₇ 陶瓷，研究了样品的极化反转电流，极化反转动态过程，以及样品漏电流等特性。我们发现测量过程中的外加三角波频率对于 CTO 样品的动态电滞回线影响明显，CTO 陶瓷表现出了可反转的二极管特征的电输运特征。我们将其归因于束缚电荷和自由移动电荷之间的相互作用。

在薄膜方面，我们以 Pt 或掺杂 Nb 的 SrTiO₃ 单晶 (STON) 为基底，Ca₃Ti₂O₇ 陶瓷为靶材，采用脉冲激光沉积技术在不同基底温度（500-800 °C）和不同氧气压（50-0.01 Pa）和不同退火等条件下成功制备出择优取向生长的 Ca₃Ti₂O₇ 薄膜系列。利用 PFM 压电力显微镜对 Ca₃Ti₂O₇ 薄膜样品进行了微纳尺度的压电、极化翻转的表征，用 TF2000 铁电测试仪对 CTO 薄膜电容器进行了宏观尺度的电学性能表征。研究发现通过改变施加在导电探针上电压的大

小和方向，可以在 $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜的不同区域得到不同振幅和相位的压电响应信号。通过在 $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜不同区域内利用 PFM 对点状区域的压电回线的测量，成功的测试出了振幅“蝴蝶”曲线与相位电滞回线，证实了 $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜具有铁电性与铁电畴翻转特性。利用导电原子力显微镜(C-AFM)表征 $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜系列的电流(I) - 电压(V)特性发现，CTO 薄膜具有可翻转的二极管特征的电输运特征。在宏观尺度下，通过优化制备的工艺参量，我们在室温条件下观察到 $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜的铁电极化翻转电流峰，以及伴随漏电流出现的电致阻变现象。

关键词： $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ，杂化非本征铁电体，极化反转，压电响应

参考文献

- 【1】 Liu X Q, Wu J W, Shi X X, et al. Hybrid improper ferroelectricity in Ruddlesden-Popper $\text{Ca}_3(\text{Ti,Mn})_2\text{O}_7$ ceramics. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(20):732.
- 【2】 Ruddlesden S N, Popper P. The compound $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ and its structure. *Acta Crystallographica*, 1958, 11(1):54 - 55.
- 【3】 Benedek N A, Fennie C J. Hybrid improper ferroelectricity: a mechanism for controllable polarization-magnetization coupling. *Physical Review Letters*, 2011, 106(10):107204-107204.
- 【4】 Nowadnick E A, Fennie C J. Domains and ferroelectric switching pathways in $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ from first principles. *Phys.rev.b*, 2016, 94(10).

基金项目：国家重点研发计划项目(No. 2018YFB0703500), 国家自然科学基金项目 (No. 51572193),天津市自然科学基金项目 (No. 17JCYBJC17600).

专题代号：O

二维六方晶体的压电效应及其理论

王云华

北京计算科学研究中心，北京 100193

Email: wangyunhua@csrc.ac.cn

摘要：目前的实验发现，一些原本不具有压电效应的三维材料当降为二维时却表现出了强的面内压电效应。其背后的压电物理机制不是很清晰；另外，这些平面型的二维材料是否也可以表现出强的面外压电效应？为解答这两方面的疑问，这个报告提供了两方面的汇报内容：

(1) 我们最近发展了一个适合于二维六方晶体的紧束缚压电理论，深入解释了这种强的面内压电效应的物理；(2) 我们也预言了一种新的具有强的面外压电性的二维六方晶体 MXenes，同时也对相应器件的压电响应进行了理论模拟。

关键词：压电效应，压电响应模型，紧束缚压电理论，二维过渡金属碳化物，二维过渡金属硫族化合物

参考文献

- 【1】 Yunhua Wang, Zongtan Wang, Jie Li, Jie Tan, Biao Wang, and Yulan Liu, Tight-binding piezoelectric theory and electromechanical coupling correlations for transition metal dichalcogenide monolayers, *Physical Review B*, 2018, 98, 125402.
- 【2】 Jie Li, Yunhua Wang, Zongtan Wang, Jie Tan, Biao Wang, and Yulan Liu, Comment on " Piezoelectricity in planar boron nitride via a geometric phase". *Physical Review B*, 2018, 98, 167403.
- 【3】 Jie Tan, Yunhua Wang, Zongtan Wang, Xiujie He, Yulan Liu, Biao Wang, Mikhail I. Katsnelson, and Shengjun Yuan, Large out-of-plane piezoelectricity of oxygen functionalized MXenes for ultrathin piezoelectric cantilevers and diaphragms, *Nano Energy*, 2019, doi: 10.1016/j.nanoen.2019.104058.

基金项目：国家自然科学基金项目（NO 11502308, 11832019, U1930402）等

专题代号：○

CFO-PZT 核壳纳米纤维磁电耦合性能研究

刘楠楠、杜鹏程、祁亚军、章天金

湖北大学材料科学与工程学院，湖北，武汉 430062

Email: yiqi@hubu.edu.cn

摘要：电子技术微型化和集成化的需求，使得纳米尺度的磁电耦合特性越来越受到人们的关注。纳米尺度的多铁性材料蕴涵着尺寸效应和界面效应等，也给磁电耦合效应带来新的调控自由度[1,3]，我们采用高压静电纺丝技术制备了 $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ (CFO-PZT)核壳纳米纤维，并采用压电力（PFM）和磁力显微镜（MFM）技术研究了其磁电耦合效应。

采用高压静电纺丝技术合成了 CFO-PZT 核壳纳米纤维，XRD 结果表明纳米纤维中包含 CFO 和 PZT 相，SEM 和 TEM 证实其核壳结构，该纳米纤维长度约 $10\ \mu\text{m}$ ，纤维的直径约为 $400\ \text{nm}$ 。PFM 测试表明核壳结构具有良好的压电响应，在 $50\ \text{kV/cm}$ 电场下 d_{33} 值约为 $10\ \text{pm/V}$ ，磁性测量显示纳米纤维的最大磁化强度为 $15\ \text{emu/g}$ 。在不同极化条件下观察纳米纤维的磁畴的变化来表征其磁电耦合性能如图 1 所示。图 1(a)是纳米纤维的形貌图，图 1(b)是纳米纤维在未加电压下的 MFM 磁畴频率图，利用 PFM 针尖对纳米纤维加 $8\ \text{V}$ 的电压对纳米纤维进行极化，极化后的 MFM 图的频率图如图 1(c)所示。由图可见，纳米纤维的磁畴衬度发生明显变化，对极化前后的频率变化的统计， $\alpha_{ij} = \frac{\Delta f_2}{\Delta f_1} \frac{M_{j,2}}{E_i}$ [2]，估算得到纳米纤维

的磁电耦合系数为 $2.5 \times 10^{-8}\ \text{s m}^{-1}$ 。

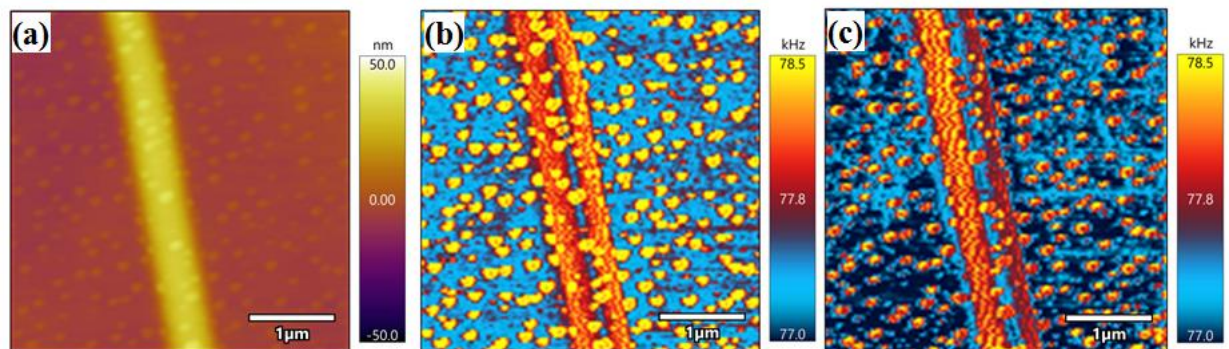


Figure 1. Morphology of coaxial CFO-PZT nanofibers (a) and MFM Napfrequency images of single coaxial nanofiber before poling (b) and after 8 V poling (c).

参考文献

- [1] Tian, G., et al. "Observation of Exotic Domain Structures in Ferroelectric Nanodot Arrays Fabricated via a Universal Nanopatterning Approach." *Acs Appl Mater Interfaces* 9.42(2017):37219-37226
- [2] Boughey C., et al. "Coaxial Nickel - Poly(vinylidene fluoride trifluoroethylene) Nanowires for Magnetolectric Applications" *ACS Applied Nano Materials* 2 (1), (2019): 170-179
- [3] Xie, Shuhong, et al. "Multiferroic $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ core-shell nanofibers and their

magnetoelectric coupling." *Nanoscale* 3.8(2011):3152.

专题代号：○

钇掺杂氧化铪薄膜的铁电与非线性光学性能研究

毕磊、刘继权、黄飞、秦俊、栗怡杰、邓龙江

电子科技大学电子科学与工程学院，成都 611731（四川省成都市高新西区西源大道 2006 号）

Email: bilei@uestc.edu.cn

摘要：（摘要正文，中文，宋体五号字，其中英文和数字为 Times New Roman 五号字，摘要不得少于 400 字）铁电材料在铁电动态随机存储器、铁电场效应晶体管、铁电隧穿结和负电容器件等领域得到研究者的广泛关注。近年来，铁电二氧化铪(HfO_2)材料由于具有 CMOS 兼容性、高介电常数、宽带隙等特点成为了研究热点。然而一些基础的材料问题尚不清楚，制约了材料的器件应用。

本报告将介绍课题组近年来在铁电 HfO_2 材料领域的研究进展，我们采用脉冲激光沉积技术制备了钇掺杂铁电二氧化铪 (HYO) 薄膜。通过制备 Au/TiN/HYO/TiN 铁电电容器，测试了器件的循环疲劳性能，研究了循环速率，温度，电场与材料疲劳过程的关系，表征了器件的隧穿电流和并研究了其缺陷势阱与疲劳过程的关系，认为薄膜疲劳是载流子注入造成的畴壁钉扎作用。进一步研究了材料在辐照作用下的铁电性能，发现其具有比传统铁电材料更优的抗辐照特征。最后研究了 HYO 的非线性光学性能，在 Au/HYO 混合超表面结构中首次表征了材料的二次谐波产生，计算出的 HYO 薄膜的二阶非线性系数为 $\chi^{(2)} = 6.0 \pm 0.5 \text{ pm/V}$ ，证明材料具有较好的非线性光学效应。这些工作对铁电 HfO_2 薄膜的基本结构和物理性质开展了一些探究，为材料在存储和非线性光学领域的应用提供了依据。

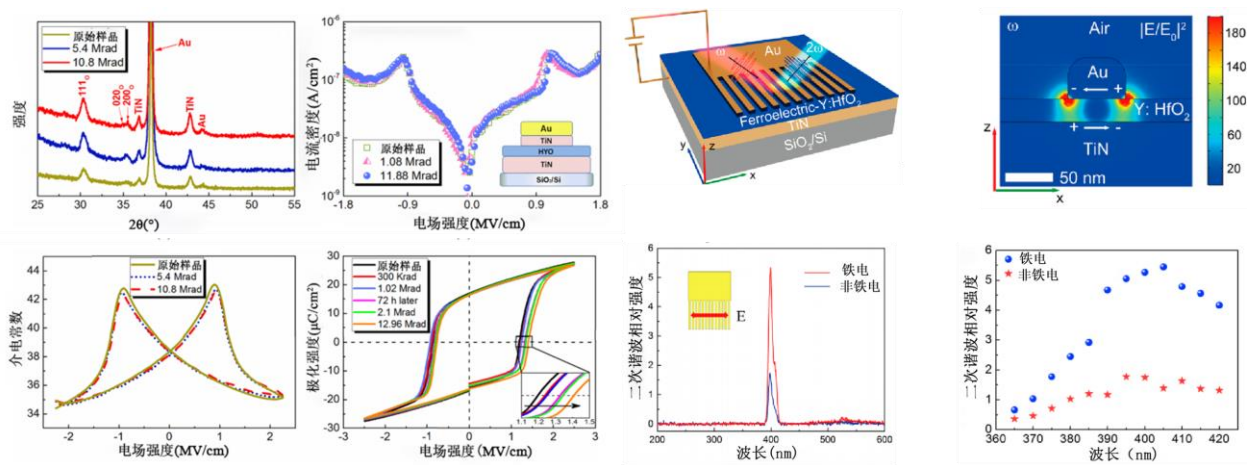


图 1 铁电 HYO 抗辐照存储器件及非线性二阶谐波产生

关键词：铁电 HfO₂，二阶非线性，铁电存储，疲劳

参考文献

- 【1】 Huang Fei, Bi Lei, *et. al.* Fatigue Mechanism of Yttrium-doped Hafnium Oxide Ferroelectric Thin Films Fabricated by Pulsed Laser Deposition[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19, 3486–3497.
- 【2】 Huang Fei, Qin Jun, Bi Lei, *et al.* Enhanced Second Harmonic Generation from Ferroelectric HfO₂ Based Hybrid Metasurfaces[J]. *ACS Nano*, 2019, 13, 1213–1222.
- 【3】 Huang Fei, Wang Yan, Bi Lei, *et al.* HfO₂-Based Highly Stable Radiation-Immune Ferroelectric Memory[J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2017, 38, 3, 330-333

专题代号：○

弛豫铁电单晶 PMN-PT 的相变、临界行为及朗道系数提取

路晓艳¹, 曹文武²

1. 哈尔滨工业大学, 土木工程学院, 哈尔滨 150090

2. 哈尔滨工业大学, 凝聚态物理研究所, 哈尔滨 150001

摘要: 铁电功能材料具有极化翻转、力电耦合、光电等效应, 是微纳电子器件中的重要组元。其中, 弛豫铁电单晶 PMN-PT 因其特有的巨压电效应, 在军事及民用领域具有广泛应用。然而, 由于 PMN-PT 单晶中多相共存、弛豫性以及组份不均匀性, 使得其朗道系数提取存在较大困难, 因而相关的理论研究进展缓慢。通过综合研究其介温谱、偏光、温度和电场下的相结构、相变临界行为以及动力学行为, 结合朗道唯象理论的特征性质分析获取朗道系数, 并提出一系列获取朗道系数的测试方法。基于朗道理论及所获得的朗道系数, 计算获得的多种物理性能与实验结果都有很好的吻合, 说明了所获得朗道系数的可靠性。通过进一步研究共存相、微时间的弹性力场及畸变相的特性, 发现正交相作为一种过渡淹没的相, 可以在无电场诱导下稳定存在, 也是室温压电增强的重要原因。对于临界区域所存在的共存相, 在不存在一级相变的情况下, 利用热力学的能量分布以及正则统计结果, 通过确定稳定相的含量所获得的物理性能与实验结果基本一致。

关键词: 弛豫铁电单晶; 朗道系数; 共存相;

专题代号：O

多铁性异质结构的自旋输运行为

苗君、姜勇

北京科技大学材料科学与工程学院，北京 100083

Email: j.miao@ustb.edu.cn

摘要：多铁性与自旋电子学的交叉学科研究，衍生出许多新异的物理效应（自旋、电荷与轨道）。我们构建了线性磁电 Cr_2O_3 /重金属异质结，发现 Cr_2O_3 /W 体系存在自旋霍尔磁电阻效应(SMR)，有利于外电场对异质结 SMR 的调控；观察到 Cr_2O_3 /Ta 体系的 SMR 在 250K 附近出现变号，来源于 Cr_2O_3 体/表面态的不同磁有序，反常霍尔效应随温度变化呈现类似的趋势，来源于 AHE 自旋积累对 SMR 的贡献。

观察到 Cr_2O_3 /Pt/Co/Pt 异质结的零场自旋轨道转矩(SOT)， Cr_2O_3 的面内反铁磁矩提供面内有效场，从而诱导零场 SOT。观察到 BiFeO_3 (BFO)/ 重金属异质结垂直各向异性依赖 BFO 的自发极化方向，谐波与平面霍尔证明类阻尼力矩来源顶层 Pt 的自旋霍尔效应。

研究了 BiFeO_3 /Co₂FeAl_{0.5}Si_{0.5} 异质结的磁矩与交换偏置场，发现高应力 T 相 BiFeO_3 增强 C 型反铁磁有序形成周期振荡；研究了 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ /MgO/(La,Sr)MnO₃ 异质结的巨磁电耦合效应，发现铁电场作用 Mn-Ti 界面键，来源于层间载流子而非应力或界面轨道重构。

关键词：铁电场 多铁性 自旋霍尔磁电阻 自旋轨道转矩

参考文献

1. J. Miao*, *et al.*, Coexistence of dielectric relaxation and magnetic relaxation in a compressively strained $\text{BiFeO}_3/\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ superlattices, *Appl. Phys. Lett.* 2019, 114 (11), 112902.
2. Q. Liu, J. Miao*, *et al.*, Temperature dependent transport properties and rectification in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Te}_{0.3}\text{MnO}_3$ p-n junctions, *Appl. Phys. Express* 2019, 12, 051013.
3. Y. Ji, J. Miao*, *et al.*, Temperature dependence of spin Hall magnetoresistance in a Cr_2O_3 film with TaOx buffer layer, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2019, 58, 060911.
4. P. F. Liu, J. Miao*, *et al.*, Large modulation of perpendicular magnetic anisotropy in a $\text{BiFeO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}/\text{Co}/\text{Pt}$ multiferroic heterostructure via spontaneous polarizations, *Appl. Phys. Lett.* 2018, 113, 062401.
5. Y. Ji, J. Miao*, *et al.*, Negative spin Hall magnetoresistance in antiferromagnetic Cr_2O_3 /Ta bilayer at low temperature region, *Appl. Phys. Lett.* 2018, 112 (23), 232404.
6. Y. Ji, J. Miao*, *et al.*, Spin Hall magnetoresistance in an antiferromagnetic magnetoelectric

Cr₂O₃/heavy-metal W heterostructure, *Appl. Phys. Lett.* 2017, 110 (26), 262401.

7. Q. Liu, J. Miao*, *et al.*, Ultra-large non-volatile modulation of magnetic moments in PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃/MgO/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ heterostructure at room temperature via interfacial polarization mediation, *Sci. Rep.* 2017, 7 (1), 2627.

基金项目：国家自然科学基金项目（No.11574027）

专题代号: ○

Phase-transition induced giant negative electrocaloric effect in a lead-free relaxor ferroelectric thin film

Biaolin Peng

Center on Nanoenergy Research, School of Physical Science & Technology, Guangxi University, Nanning 530004, China Department of Manufacturing and Materials

Ferroelectric/antiferroelectric thin/thick films with large positive or negative electrocaloric (*EC*) effect could be very useful in designing commercial refrigeration devices. Here, a giant negative *EC* effect (maximum $\Delta T \sim -42.5$ K with $\Delta S \sim -29.3$ J K⁻¹ kg⁻¹) comparable to the best positive *EC* effects reported so far is demonstrated for 0.5(Ba_{0.8}Ca_{0.2})TiO₃-0.5Bi(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O₃ (BCT-BMT) lead-free relaxor ferroelectric thin films prepared on Pt(111)/TiO_x/SiO₂/Si substrates using a sol-gel method. An electric-field induced structural phase transition (nanoscale tetragonal and orthorhombic to rhombohedral) along the out-of-plane [111] direction plays a very key role in developing the giant negative *EC* effect. This breakthrough will pave the way for practical applications of next-generation refrigeration devices with high cooling efficiency in one cycle by ingeniously utilizing and combining both the giant negative and positive *EC* effects. Moreover, a large energy density of 51.7 J cm⁻³ with a high power density of 1.15×10¹⁰ W kg⁻¹ at room temperature is also achieved in the thin film, indicating that it is also an attractive multifunctional material for energy storage.

References

[1] Biaolin Peng, Qi Zhang, Bai Gang, Glenn J. T. Leighton, Christopher Shaw, Steven J. Milne, Bingsuo Zou, Wenhong Sun, Haitao Huang and Zhonglin Wang, Phase-transition induced giant negative electrocaloric effect in a lead-free relaxor ferroelectric thin film, *Energy Environ. Sci.*, 2019, 12, 1708-1717.

专题代号: ○

Anomalous Photovoltaic Effect in Ferroelastic BiVO₄ and Beyond

Zhiguo Yi (易志国)

Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 585 Heshuo Road,
Shanghai 201899, China

Email: zhiguo@mail.sic.ac.cn

Abstract: The anomalous photovoltaic (APV) effect is an intriguing phenomenon and rarely observed in bulk materials that structurally have an inversion symmetry. In this talk, the discovery of such an APV effect in a centrosymmetric vanadate, BiVO₄, where noticeable above-bandgap photovoltage and a steady-state photocurrent are observed in both ceramics and single crystals even when illuminated under visible light, is reported. Moreover, the photovoltaic voltage can be reversed by the stress modulation, and a sine-function relationship between the photovoltage and stress directional angle is derived. Microstructure and strain-field analysis reveal localized asymmetries that are caused by strain fluctuations in bulk centrosymmetric BiVO₄. On the basis of the experimental results, a flexoelectric coupling via a strain-induced local polarization mechanism is suggested to account for the APV effect observed. Furthermore, some other materials are also discussed to distinguish APV effect induced by ferroelectric polarization and strain gradient.

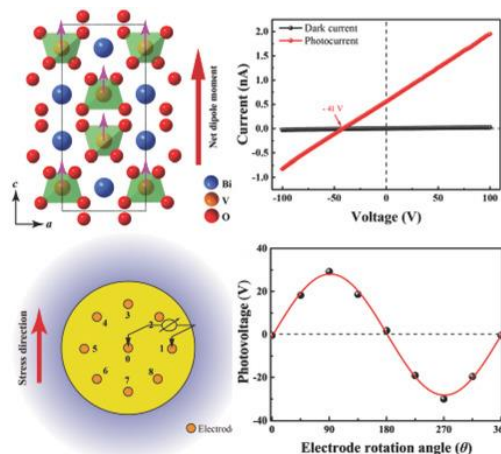


Figure 1. Anomalous photovoltaic effect in a centrosymmetric vanadate BiVO₄.

Key words: Anomalous Photovoltaic Effect; Ferroelectric; Domain structure

Reference:

【1】 Liu X.T., Zhang F.Q., Long P.Q., et al., *Adv. Mater.*, 2018, 30, 1801619.

【2】 He X., Chen C., Li C.B., et al., *Adv. Func. Mater.*, 2019, DOI: [10.1002/adfm.201900918](https://doi.org/10.1002/adfm.201900918) .

【3】 Pang D.F., Liu X.T., He X., et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 2019, 102, 3448-3456.

Acknowledgment: This work was financially supported by the Natural Science Foundation of China (Grant No. 21577143 and 51872311).

专题代号：○

BiFeO₃/SrTiO₃ 超晶格中氧缺陷和铁电畴诱导的二维电子气

付召明^{1,*}

¹河南师范大学物理学院，河南，新乡，453007

*Email: fuzm.phy@htu.edu.cn

对于氧化物超晶格或异质结中的二维电子气（2DEG）的研究最早起源于 2004 年合成的 LaAlO₃/SrTiO₃ 异质结。针对此体系中 2DEG 的形成机制，人们提出，LaAlO₃ 中的交替出现的电荷层（LaO⁺和 AlO₂⁻）和 SrTiO₃ 中的中性层（SrO⁰和 TiO₂⁰）在界面处形成了所谓的“极化突变”（polar catastrophe）。这种“极化突变”被认为是导致 2DEG 形成的根源。而对 BiFeO₃/SrTiO₃ 体系中的 2DEG 而言，人们仍倾向于用同样的机制予以解释。同时，研究者们发现 BiFeO₃ 层的铁电性也将对 2DEG 产生影响。对此也有相关的被研究报道。我们的工作指出，该体系中铁电极化与正负电荷层导致的界面极化之间是存在耦合作用的，这种耦合以及所产生的效应在以前的研究中还未被人们意识到。我们在理论上导出了描述这种耦合的有效哈密顿量。由此预言了铁电畴壁上形成的 2DEG 和二维空穴气（2DHG）。此外，我们提出了一个简单量子力学模型，可以很好地解释氧空位诱导的 2DEG。

关键词：二维电子气；铁电；氧空位；铁电畴；界面，超晶格，异质结

资助项目：国家自然科学基金河南省联合项目 (No. U1804130)

参考文献

- [1] A. Ohtomo and H. Hwang, *Nature* **427**, 423 (2004).
- [2] J. Blok, X. Wan, G. Koster, D. H. Blank, and G. Rijnders, *Applied physics letters* **99**, 151917 (2011).
- [3] Q. Xu, K. Sopiha, M. Sobhan, F. Anariba, K. P. Ong, J. W. Zheng, and P. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 011602 (2016).
- [4] L.-y. Wei, C. Lian, and S. Meng, *Phys. Rev. B* **95**, 184102 (2017).

专题代号：○

无铅基弛豫铁电薄膜的储能性能调控与机理

郭飞，唐哲红，陈介煜，赵世峰

内蒙古大学物理科学与技术学院，呼和浩特 010021

Email: zhsf@imu.edu.cn

摘要：高储能密度和高可靠性电介质储能材料在在高压脉冲功率技术领域有着不可替代的应用。相关器件及产品正朝小型化、轻型化及多功能方向发展，对器件的储能密度提出了更高的要求，而薄膜材料具有微型化、耐高压等特性成为研究重点。而提高器件储能特性的关键在于高储能密度和效率。反铁电材料虽然表现出高的储能性能，然而，研究主要集中在铅基材料，作为对人健康有严重危害的铅基材料，不利于其推广使用。因此，无铅基弛豫铁电材料越来越受到关注。对于薄膜体系来说，由于受到极化和击穿电场的限制，薄膜材料的储能密度和效率距实际应用还有一段距离。

课题组采用奥里维里斯 (Aurivillius) 铋系多层状铁电材料通过简单易行的溶胶凝胶方法制备了弛豫铁电 $\text{BaR}_x\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 薄膜，通过稀土元素实现了层选位掺杂，进而有效调控了 $\text{BaR}_x\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 薄膜的储能特性。另外，通过固溶手段在钛酸钡基材料中设计偏聚颗粒，诱导出超高的储能性能，储能表现得到了极大的提升，具有偏聚颗粒的钛酸钡-锰酸铋固溶体膜表现出了超高的能量储存密度(94.1 J/cm^2)和能量储存效率(84.51%)，该表现为钛酸钡基储能材料的当前最优值之一。同时，薄膜能够承受高达 10^8 次的极化翻转和较宽温区的温度变化。在层状钙钛矿结构中的稀土掺杂层选择工程和偏聚颗粒的设计为豫铁电薄膜的储能性能提供了一种有别于以往研究和控制方法的新途径。

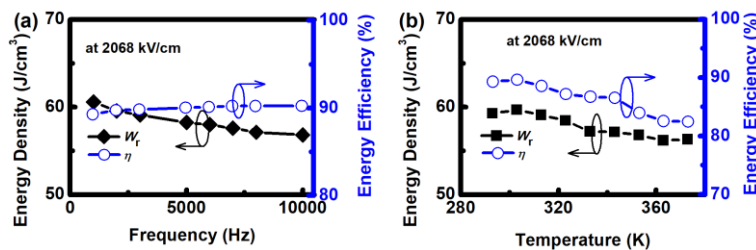


图 1 钛酸钡基固溶体薄膜储能性能的频率、温度稳定性

关键词：无铅，弛豫，储能，铁电薄膜

参考文献

- [1] F. Guo, N. Jiang, B. Yang, S. Zhao*, Segregation particles induced ultrahigh energy storage performances in BiMnO_3 modified BaTiO_3 films, *Appl. Phys. Lett.* 2019, 114(25), 253901.
- [2] Z. Tang, J. Chen, B. Yang, S. Zhao*, Energy storage performances regulated by layer selection engineering for doping in multi-layered perovskite relaxor ferroelectric films, *Appl. Phys. Lett.* 2019, 114(16), 163901.

[3] J. Chen, Z. Tang, B. Yang, S. Zhao*, High energy storage performances in lead-free $\text{BaBi}_{3.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ relaxor ferroelectric films, *Appl. Phys. Lett.* 2019, 113, 153904.

基金项目：国家自然科学基金项目（NO. 11864028， 11564028）。

专题代号：○

模板外延工艺制备高性能压电聚合物薄膜

朱国栋¹、张晓青²、方鹏³

¹复旦大学材料科学系，上海 200433；²同济大学物理科学与工程学院，上海；³中国科学院深圳先进技术研究院，深圳

Email: gdzhu@fudan.edu.cn

摘要：近年来随着可穿戴器件及系统的发展，基于压电材料的各类传感器件和能量收集器件日益受到关注。与无机压电晶体或陶瓷相比，以聚偏二氟乙烯 PVDF 为代表的压电聚合物具有易加工、处理温度低、柔性、生物兼容等特点，展现大的应用前景。然而，压电聚合物的压电系数相对较低，限制了其传感灵敏度和能量收集效率。压电聚合物中晶粒嵌入非晶网络形成半晶态结构。聚合物结晶度的提升以及晶相结构调控是提高其压电活性的有效途径。

我实验室前期工作中采用摩擦转移的聚四氟乙烯 PTFE 模板，实现了铁电共聚物 P(VDF-TrFE)薄膜的可控外延，获得了明显提升的热稳定性和铁电性。最近的研究发现，外延 P(VDF-TrFE)薄膜的压电性能同样有较大幅度的提升。在 100-500Hz 测试频率范围内，外延 P(VDF-TrFE)薄膜的 d_{33} 压电系数平均为 43.7pC/N，与之相比，未经外延处理薄膜的 d_{33} 压电系数平均仅有 25pC/N。薄膜的力学响应时间也由之前的 2ms(未经外延)缩短至 0.5ms(外延膜)。外延处理同样提升了薄膜弯曲响应，并由此初步搭建并比较了压电能量收集装置的输出效率，结果表明，对于同样 2 μ m 厚的压电薄膜，在最大 0.42%应变情况下，外延膜在 50M Ω 匹配负载下其输出效率可达 0.118 μ W/cm²，远高于未经外延处理薄膜的输出效率 (0.047 μ W/cm²@100M Ω)。

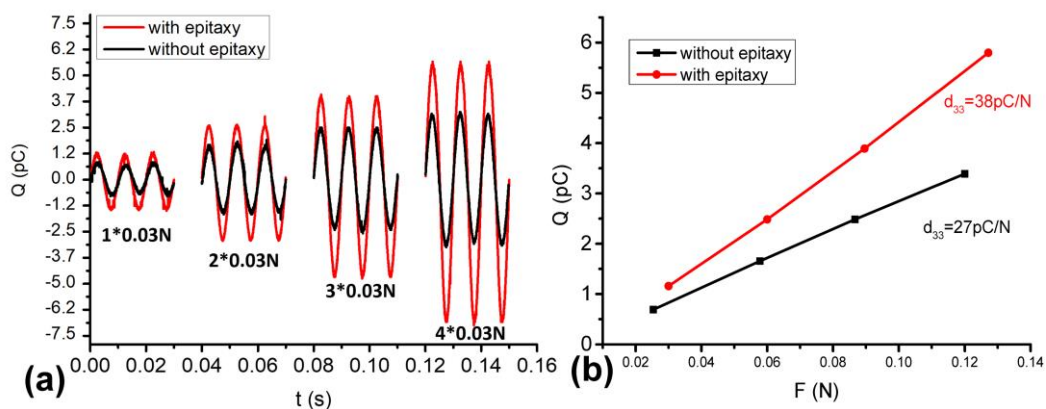


图 1 外延薄膜和未经外延薄膜法向压电性能测试，测试频率 100Hz。

关键词：压电聚合物 PTFE 模板 压电性

基金项目：国家自然科学基金项目 (NO. 61774043)；STCSM (No. 17142201900)。

专题代号：○

多层球型体系的介电模型化——胶囊悬浮液的解析

李宛彤、赵孔双*

北京师范大学化学学院，北京 100875

Email: zhaoks@bnu.edu.cn

摘要：探测物质极化性质的介电谱方法在材料、化学以及生物领域都已有很多应用，因为这些体系内相界面的极化行为会敏感地反映在介电谱的射频响应上，基于适当模型的模型化处理可获得内结构电性质等很多信息。本工作以球壳粒子为对象，对图 a 所示的两类胶囊（固体脂质核微胶囊（图 a1）和微胶囊固定化复合胶囊（图 a2），统一为模型化为图 b）悬浮液进行了介电测量，并利用 Cole-Cole 公式拟合了介电数据。再利用获得的弛豫参数，根据体系的特点，分别利用基于 Grosse-Zimmerman 模型和 Hanai 球壳模型的理论式（图 c）对两个胶囊体系做了模型化解析，结果列于图 d 中。我们发现：

- 两个体系都存在因界面极化引起的低、高频两个弛豫，弛豫的特点依具体体系而异。
- 对粒子体积分数和壳层厚度的解析结果，给出了壳层随介质环境而发生的溶胀信息。
- 根据核相和溶液相电导率 κ_i 和 κ_a 获得了球核和球壳的离子迁移信息，据此，提出了不同核壳粒子在不同环境中的物质释放机制。

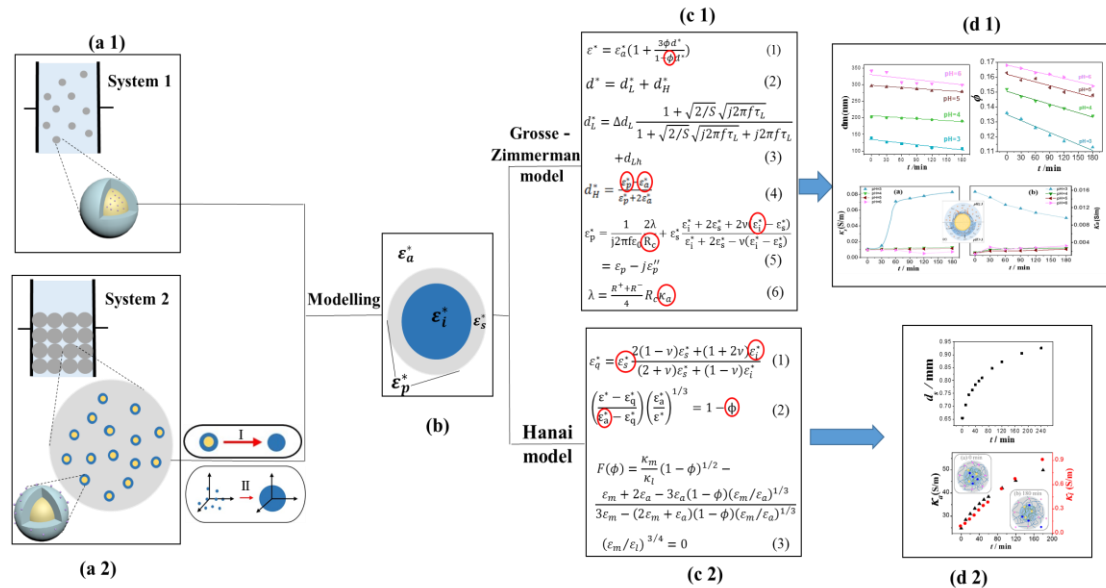


图 1. Modelling analyzing process of the capsule suspensions

关键词：介电谱，核壳结构胶囊，界面极化，物质释放

基金项目：国家自然科学基金项目 (NO. 21673002, NO. 21473012)

致谢：感谢中国海洋大学陈西广教授提供的样品。

专题代号: ○

Electric-field control of magnetism and transport in multiferroic heterostructures

Y. G. Zhao

Department of Physics and State Key Laboratory of Low-Dimensional Quantum
Physics, Tsinghua University, Beijing 100084
Email: ygzhao@tsinghua.edu.cn

Abstract: With the fast development of information storage, exploiting new concepts for dense, fast, and non-volatile random access memory with reduced energy consumption is a significant and challenging task. To realize this goal, electric-field control of magnetism is crucial. In this regard, multiferroic materials are important and have attracted much attention due to their interesting new physics and potentials for exploring novel multifunctional devices [1, 2]. In the multiferroic materials, electric polarization can be tuned by applying an external magnetic field or vice versa. This magnetoelectric (ME) effect originates from the coupling of the magnetic and ferroelectric orders. However, single-phase multiferroic materials are rare and the multiferroic heterostructures, composed of ferromagnetic (FM) and ferroelectric (FE) materials, provide an alternative way for exploring the ME coupling effect. One of the key issues in the study of the FM/FE heterostructures is the control of magnetism via electric fields, which is essential for the new generation information storage technology. We have combined ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ (PMNT) with different materials and studied the electric-field control of magnetic and electronic transport properties of thin films and magnetic tunnel junctions grown on PMNT [3]. In this talk, I'll present our recent progress in electric-field control of magnetism in magnetic thin films, multilayers, magnetic tunnel junctions and small islands grown on PMNT, involving some interesting behaviors as revealed by both macroscopic and spatially-resolved techniques [4], for example, the giant nonvolatile manipulation of magnetoresistance in magnetic tunnel junctions by electric fields via magnetoelectric coupling. Our work demonstrates the interesting new physics and potential applications of electric-field control of magnetism in multiferroic heterostructures.

Keywords: multiferroic heterostructures, electric-field control of magnetism and transport, magnetic tunnel junctions, mesoscopic

References

- [1] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, *Nature* 442, 759 (2006).
- [2] R. Ramesh and N. A. Spaldin, *Nature Mater.* 6, 21 (2007).
- [3] S. Zhang et al., *Phys. Rev. Lett.* 108, 137203 (2012); S. Zhang et al., *Scientific Reports* 4, 3727 (2014); L. F. Yang et al., *Scientific Reports* 4, 4591 (2014); P. S. Li et al., *Adv. Mater.* 46, 2340 (2014); Z. Lin et al., *Scientific Reports* 5, 14133 (2015).
- [4] A. T. Chen et al., *Adv. Mater.* 28, 363 (2016); Y. Liu et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 3784 (2016), P. S. Li et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, 2642 (2017), Y. Sun et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, 10855 (2017); Y. Ba et al., *Adv. Func. Mater.* 28, 1706448 (2018); A. T. Chen et al., *Nature Commun.* 10, 243 (2019).

专题代号：O

正交-六角两相同共存室温多铁稀土铁酸盐薄膜

邵飞、任增耀、姜勇、苗君*

北京科技大学材料科学与工程学院，北京 100083

Email: j.miao@ustb.edu.cn

多铁性材料因为同时存在铁电有序态和铁磁(反铁磁)有序态，具有丰富的物理机制和广阔的应用前景，但由于铁电居里点和铁磁耐尔点的限制，人们开始对室温多铁性材料 (Multiferroic materials) 的研究越来越多。相对室温多铁薄膜铁酸铋，稀土铁酸盐有着较小的漏电流，较高的抗疲劳特性，但是室温下正交相稀土铁酸盐只存在铁磁性没有铁电性，六角稀土铁酸盐虽存在室温铁电性但很难获得而且铁磁耐尔点在 130K 附近，通过获得稳定的两相共存来实现室温多铁成为近年来研究热点。

课题组团队采用激光脉冲沉积制备出了高质量的室温多铁性的正交-六角两相共存的稀土铁酸盐薄膜。室温下磁滞回线 (M-H) 矫顽场仅 60Oe，为低能耗的磁存储器件提供了可能。铁电剩余极化 $3\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 伴随着 500kV cm^{-1} 的矫顽场，为典型的室温多铁。此方法制备多铁薄膜具有工艺简单，重复性好，成本低等优点。压电显微镜 (PFM) 测试显示该薄膜有很强的铁电自发极化并得到了高达 350pm V^{-1} 的压电系数 (d_{33})，比 PZT, BFO 等薄膜高出数倍，是目前已报道的稀土铁酸盐最好结果之一。随后，该团队又发现此薄膜有较大的光伏，磁电弛豫等效应，为新型结构的稀土铁酸盐在室温多铁，磁电存储等方面提供了有效途径。

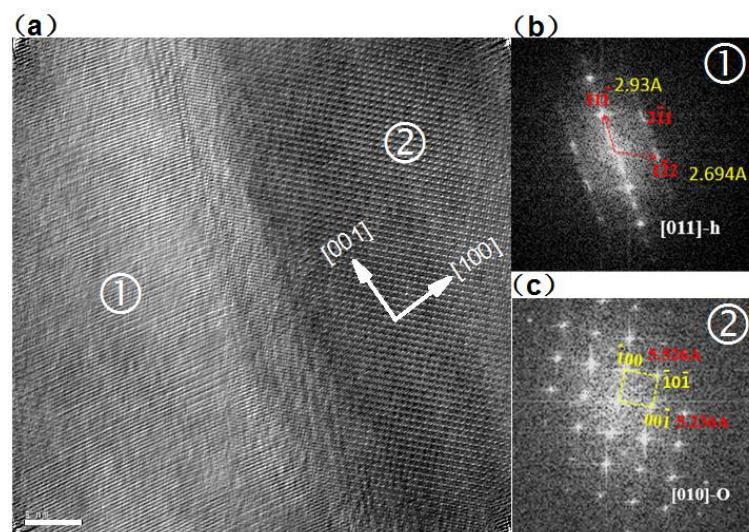


图 1 正交-六角共存界面处的 TEM 高分辨以及相应区域的 FFT

关键词：稀土铁酸盐 室温多铁

【1】 S, Song *et al.*, Implementing Room-Temperature Multiferroism by Exploiting Hexagonal-Orthorhombic Morphotropic Phase Coexistence in LuFeO₃ Thin Films, *Adv. Mater.* 2016, 28, 7430

基金项目：国家自然科学基金项目（No.11574027）

专题代号：O

铁电场非易失性调控 BiFeO₃/SrRuO₃ 异质结的反常霍尔磁电阻

任增耀、邵飞、姜勇、苗君*

北京科技大学材料科学与工程学院，北京 100083

Email: j.miao@ustb.edu.cn

SrRuO₃(SRO)是一种具有铁磁性的钙钛矿氧化物，由于具有强自旋轨道耦合作用，展现出许多奇异的特性。SRO 的反常霍尔电阻的温度依赖特性非单调而且符号发生变化，可归结于 Fermi 能级附近的电子分布随温度发生了变化，且 Fermi 能级附近的电子分布受到铁电极化场的影响，因此为铁电场调控 SRO 的反常霍尔磁电阻提供了可能性。

我们用脉冲激光沉积技术在 SrTiO₃(001) 衬底上外延生长 (La,Sr)MnO₃(LSMO)/BiFeO₃(BFO)/SRO 样品。图 1 (a)展示不同温度下 BFO/SRO 的 R_{xy}-H 曲线，R_{xy} 在 85 K 附近符号发生了变化。图 1 (b) 展示异质结构的初始状态（极化向上）、正电压状态（极化向下）和可逆负电压状态（极化向下）的反常霍尔电阻随温度的变化。当铁电极化方向从离开膜面到指向膜面，反常霍尔电阻减少；当铁电极化转换原始极化态时，其反常霍尔电阻也返回初始阻值。结果表明 SRO 反常霍尔电阻可以通过铁电极化场来非易失性调控。

总之，我们研究了极化场对 BFO/SRO 异质结反常霍尔电阻的影响，发现 SRO 反常霍尔磁电阻的大小和符号可通过 BFO 的极化场来非易失调控。

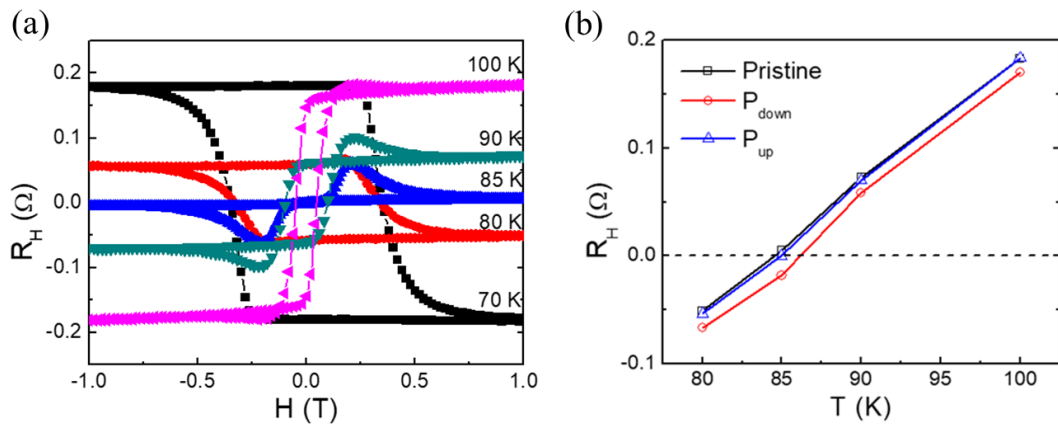


图 1. (a)BFO/SRO 的反常霍尔磁电阻 R_{xy}-H 曲线随温度的变化；(b)初始态、极化向下和极化向上的反常霍尔电阻随温度的变化。

关键词：铁电极化场，反常霍尔电阻， SrRuO_3

[1] Fang Z et al., The anomalous Hall effect and magnetic monopoles in momentum space. *Science*, 2003, 302(5642): 92-95.

基金项目：国家自然科学基金项目（No.11574027）

专题代号：O

Mn 掺杂 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 纳米晶的结构和磁介电异常

沈辉, 杨玉龙, 吕笑梅, 雷林, 邵焯, 黄凤珍, 朱劲松

南京大学物理学院, 固体微结构国家重点实验室, 南京 210093

Email: xiaomeil@nju.edu.cn

摘要: 磁电耦合材料由于具有复杂的物理起源和可观的应用前景(比如磁传感器和可调谐器件)被广泛的研究。 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 作为一类磁电耦合材料, 报道发现单晶中存在反铁磁相变点处的介电异常和频率依赖的介电异常, 并且相变点处的介电异常说明材料中存在强的磁电耦合, 此磁电耦合效应与 ab 面内的磁矩分布有关。相比于单晶样品, 陶瓷的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 同样具有磁电耦合性能, 与之不同的是室温下观察到了较弱不饱和的铁电极化 $p \sim 0.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 不寻常的铁电性被认为来源于自旋阻挫的磁结构, 具有多铁性。另外, 相比于纯的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 陶瓷样品, Fe 位掺杂使得该材料的铁电性和磁介电效应增强, 比如 Co 掺杂样品的磁介电系数比纯的样品有显著提高, 在低温时, $\Delta\epsilon/\epsilon \sim 2.4\%$, 在 300 K 时, $\Delta\epsilon/\epsilon \sim 0.9\%$ 。然而, 陶瓷样品中的磁介电系数相对还较小, 所以我们期望在 Mn 掺杂的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 纳米晶中得到更好的磁电性能。

在本工作中, 我们通过 Fe 位掺杂 Mn 来研究并改善纳米晶 $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4(1-x)}\text{Mn}_{4x}\text{O}_9$ (BFMO) 样品的磁电性能。XRD 和磁性测量显示, 在 $x=0.04$ 样品中, ab 面内发生了最大的晶格畸变的同时, 其反铁磁相互作用最弱, 铁磁性最强。并且 $x=0.04$ 的样品其磁介电效应最大, 在 220 K 磁场为 0.6 T 时, 磁介电系数 $\Delta\epsilon/\epsilon \sim 4.9\%$, 相比于陶瓷样品有显著提高。掺杂 Mn 之后 $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4(1-x)}\text{Mn}_{4x}\text{O}_9$ 的结构畸变和磁电性能在 $x=0.04$ 的样品中都出现了异常增强, 这可能是由于 Mn 离子在此时开始进入 Bi 位引起的。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (Nos. 51672123、51721001)

专题代号：○

多易感单相 $\text{BaAl}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ 陶瓷的多铁性研究

邵焯、查节林、黄凤珍*、徐星煜、阎朔、杨春斌、周敏、吕笑梅、

朱劲松

南京大学物理学院，固体微结构国家重点实验室，南京 210093

Email: fzhuang@nju.edu.cn

摘要： M 型六角钡铁氧体($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)是一种典型的亚铁磁材料，奈尔温度约为 723 K，广泛应用于永磁体、磁存储、微波设备等。除了其优秀的铁磁性以外，还拥有良好的介电性能，这为其磁性和介电之间的多场耦合与调控提供了可能。理论研究表明在 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 三角双锥位置引入压应力，可以增加该位置 Fe^{3+} 离子的中心位移偏移量，从而稳定材料的铁电性，实现铁电、铁磁性的共存。利用传统的固相烧结法，我们制备了小粒子半径 Al^{3+} 掺杂的 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 陶瓷，并研究了掺杂样品 [$\text{BaAl}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($x=0, 1, 2$ 和 3)] 的结构以及磁、电性能。XRD 精修结果表明 Al^{3+} 可以进去 Fe^{3+} 的全部 5 个亚晶格位，引起晶格收缩和畸变。三角双锥位置的压应力引起该位置 Fe^{3+} 离子偏离中心的位移增大，稳定了材料的铁电相，热释电和 PUND 测试证实了材料的铁电居里温度从 39 K 提高到 136 K。磁性测量结果发现 Al 掺杂使材料饱和磁化减小、矫顽场增大，利用 MFM 观察发现 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 材料的磁畴尺寸随 Al^{3+} 含量的增加而减小，增强了颗粒边界对畴的钉扎效应和单畴数量，提高了材料的矫顽场。此外，由于 Al^{3+} 的价态稳定性， $\text{BaAl}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ 材料的电阻和光学带隙明显增大，有利于材料作为多铁材料应用。

关键词： $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ，多铁性，磁畴

基金项目： 国家自然科学基金项目(Nos. 51672123、51721001)

专题代号：O

铁电极化场调控 Pb(Zr,Ti)O₃/Co/Pt 多铁异质结磁各向异性

曹金鹏、苗君*

北京科技大学材料科学与工程学院，北京 100083

Email: j.miao@ustb.edu.cn

多铁性的物理研究恰似一幅波澜壮阔的画卷，特别是多铁异质结衍生许多新异的物理效应(自旋、电荷和轨道等)。探索多铁异质结的界面耦合效应，既是铁电、铁磁耦合作用的突破点，也是未来新型信息存储器件的有效思路。

我们构建了多铁 Pb(Zr,Ti)O₃/Co/Pt 异质结，发现铁电极化场能有效调控异质结垂直磁各向异性的矫顽场，进而影响其自旋输运特征。异质结的磁电耦合起源于界面电荷、应变调制和交换偏置，并在较薄 Co 层(0.8 nm)呈现更为明显。探索了铁电场对 Pb(Zr,Ti)O₃/La,Sr)MnO₃ 多铁异质结的影响，发现铁电场对异质结界面 Mn-Ti 键形成双极性作用，磁电耦合效应起源于层间载流子而非应力或界面轨道重构。

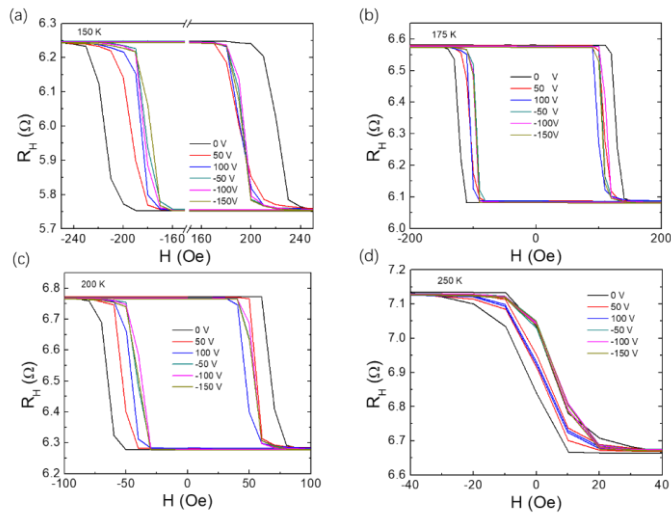


图 1 面内铁电场调控 Pb(Zr,Ti)O₃/Co/Pt 异质结的垂直磁各向异性

关键词：铁电场、Pb(Zr,Ti)O₃/Co/Pt、异质结、垂直磁各向异性

1. J. Miao*, et al., Coexistence of dielectric relaxation and magnetic relaxation in a compressively strained BiFeO₃/Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ superlattices, *Appl. Phys. Lett.* 2019, 114 (11), 112902.
2. P. F. Liu, J. Miao*, et al., Large modulation of perpendicular magnetic anisotropy in a BiFeO₃/Al₂O₃/Pt/Co/Pt multiferroic heterostructure via spontaneous polarizations, *Appl. Phys. Lett.* 2018, 113, 062401.
3. Q. Liu, J. Miao*, et al., Ultra-large non-volatile modulation of magnetic moments in

PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃/MgO/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ heterostructure at room temperature via interfacial polarization mediation, *Sci. Rep.* 2017, 7 (1), 2627.

基金项目：国家自然科学基金项目（No.11574027）

专题代号：○

周期条纹铁电畴激发石墨烯表面等离子基元及其调控机制的研究

郭俊雄¹、李尚栋¹、柯逸臻¹、毛琳娜¹、黄文¹、张金星²

¹电子科技大学电子科学与工程学院，成都 450002

²北京师范大学物理学院，北京 100875

E-mail: guojunxiong25@163.com

摘要：石墨烯因其独特的电学与光学特性，使其广泛应用于光电子器件中，特别是光电传感器中。针对石墨烯光电子器件光吸收率低的问题，大量研究表明，利用周期结构的石墨烯条带以激发石墨烯表面等离子基元，当激发的石墨烯等离子波与入射光波长匹配时所产生的共振效应，可有效增强石墨烯与光的相互作用，进而增强石墨烯光电子器件的光吸收等性能。此外，石墨烯的能隙可利用电场、磁场、化学掺杂等方式进行有效调控，这一特性使其在可调响应光子器件中得到进一步应用。然而，目前所报道的基于石墨烯等离子光电子器件大都依赖于微纳加工工艺，其制备过程复杂、成本高昂，且这些微纳加工往往会造成石墨烯缺陷增多，不利于器件性能的提升。

课题组团队将 CVD 生长的单层石墨烯转移至周期条纹畴的铁电薄膜基底上，制备了高光吸收率、可调吸收峰的红外探测器。此方法制备探测器具有工艺简单，器件结构灵活，成本低等优点。此方法无需对石墨烯进行微纳加工，且周期极化的铁电畴可提供局域非易失性强电场，在零外加偏压下，理论上可实现 5—20 μm 范围内的连续可调吸收。这些特性可归功于石墨烯在周期铁电局域电场下，有效地激发了石墨烯表面等离子基元，与入射红外波形成共振所致。这一全新现象，为石墨烯在光电探测领域应用探索提供了有效途径。

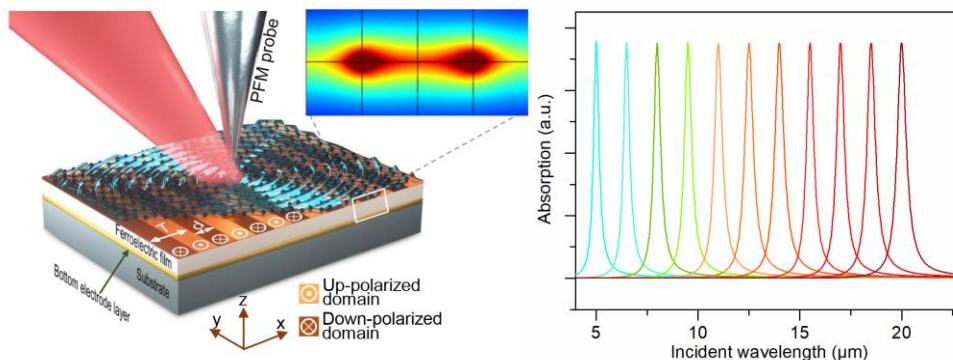


图 1 石墨烯/铁电红外探测器件结构及可调吸收光谱

关键词：石墨烯 表面等离子基元 铁电畴 红外探测 可调吸收

参考文献

- [1] LIU Y, et al. Van der Waals heterostructures and devices [J]. *Nat Rev Mater*, 2016, 1:16042.
- [2] LOW T, et al. Polaritons in layered two-dimensional materials [J]. *Nat Mater*, 2016, 16(2): 182.
- [3] CHEN J, et al. Optical nano-imaging of gate-tunable graphene plasmons [J]. *Nature*, 2012, 487(7405): 77.
- [4] RODRIGO D, et al. Mid-infrared plasmonic biosensing with graphene. *Science*, 2016, 349(6244): 165-168.
- [5] ZHENG Y, et al. Graphene field-effect transistors with ferroelectric gating. *Phys Rev Lett*, 2010, 105(16): 4.
- [6] WANG C S, et al. Ferroelastic switching in a layered-perovskite thin film. *Nat Commun*, 2016, 7.
- [7] TIAN Y, et al. Water printing of ferroelectric polarization. *Nat Commun*, 2018, 9.

基金项目：国家自然科学基金项目（No. 61804023），四川省重点项目（No. 18GZ0527）

专题代号：○

使用共面波导测量亚太赫兹频率下的介电常数

许吉¹, 苏江涛², 汪洁², 王大威¹

1. 西安交通大学微电子学院及金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安

710049

2. 杭州电子科技大学射频电路与系统教育部重点实验室, 浙江 杭州 310018

E-mail: weruoasz@stu.xjtu.edu.cn

摘要：随着手机、无人机、雷达等无线通讯技术的兴起，能够留给通讯使用的频段越来越少。太赫兹作为未被完全开发的领域，研究并寻找适合太赫兹频段高精度、高分辨率传输的电介质材料已经成为了目前的热点问题。随着频率的升高，作为信号传输载体的传输线，由于阻抗不连续而引起的串扰将会严重影响信号的完整性，从而导致传输失真。因此，在设计微波器件时，为保证更小的功耗和更高的传输效率，通常会要求器件尽可能满足阻抗匹配条件。但是要精确得到传输线的特征阻抗，必须精确的提供其相关频率下的介电常数，这也是微波功能器件设计的关键。尽管目前已经有很多测试材料介电常数的方法，但是测试太赫兹频段下材料的介电常数仍是非常困难^[1]。

我们采用如图 1 所示的共面波导结构（CPW, coplanar waveguide）^[2]，这一结构主要由电介质材料衬底以及表面的三条金属电极构成，中间为信号线，两边为接地极。该结构可以将信号的能量集中在两个带隙周围，大大减少信号的损耗，因此非常适合太赫兹频段的使用。我们通过测量 CPW 的 S 参数得到 CPW 的特征阻抗，并通过保角变换法获得了 CPW 衬底材料介电常数和 CPW 特征阻抗的计算公式。从而能够以特征阻抗为中间变量，得到 CPW 的 S 参数和衬底材料介电常数的关系，通过计算得到材料介电常数。在本研究中，选取了已知介电常数的材料以测试所提方法的正确性。其它材料和更高频率的情况通过仿真计算进行了研究。

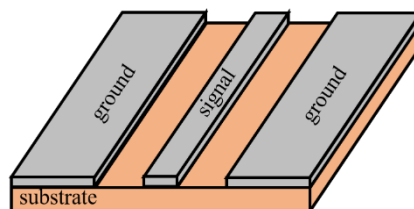


图 1 共面波导（CPW）结构示意图

关键字：亚太赫兹 介电常数 共面波导

参考文献：

- 【1】 D. Wang, A. A. Bokov, et al “Subterahertz dielectric relaxation in lead-free Ba(Zr,Ti)O₃ relaxor ferroelectrics”, Nat. Comm. 7, 11014 (2016).**
- 【2】 C. P. Wen. IEEE Trans. Microwave Theory and Techniques, “Coplanar-Waveguide Directional Couplers”, Vol. MTT-18, 318 (1970).**

基金项目：国家自然科学基金(No.11574246, No.U1537210, No.11564010, No.61827806)等。

专题代号：O

聚能超声辅助合成的石墨烯复合网络

陈刚、谢浩、夏奕东、唐少春

南京大学现代工程与应用科学学院，南京 210093

Email: gchen@smail.nju.edu.cn

摘要：超级电容器是近年来越来越流行的一种储能器件。为了提高它的能量密度极限值，迫切需要获得具有高暴露活性区、稳定微观结构和良好导电性的电极材料。石墨烯被认为是最有前途的电极材料，但二维石墨烯纳米片往往通过强烈的 π 堆积和疏水相互作用造成严重堆叠。尽管三维石墨烯网络的构建大大提高了电化学性能，但由于在较厚的三维石墨烯薄膜中离子扩散路径太长，导致大部分石墨烯材料不能起到储能的作用，因此仍然阻碍了性能的最大化。另外，杂原子氮掺杂可以提高石墨烯的电容性能，在纳米尺度上分层设计石墨烯基复合材料同样也可以进一步提高氮掺杂石墨烯的性能。

课题组团队设计了一种聚能超声辅助的方法合成了一种三维蜂窝状的、分级多孔、氮掺杂超薄石墨烯薄膜（PNGTMSs），提出了超声激活诱导平面优先自组装的新见解。高空隙率和小于 500 纳米的薄厚度使得隔离的微片的整个内部可以离子进入，这使得 PNGTMSs 具有二维和三维石墨烯的优点以及增强的导电性。通过复合 Ni_2P 纳米片构建的纳米花及其良好的分散性和与石墨烯充分接触的界面， $\text{Ni}_2\text{P}/\text{PNGTMSs}$ 具有优异的电化学储能性能（ $1100 \text{ F g}^{-1} @ 1.0 \text{ A g}^{-1}$ ），远高于其它石墨烯基复合材料。这项工作为控制石墨烯纳米结构及其复合材料提供了一种方便和可扩展的策略，以实现高强度的储能。

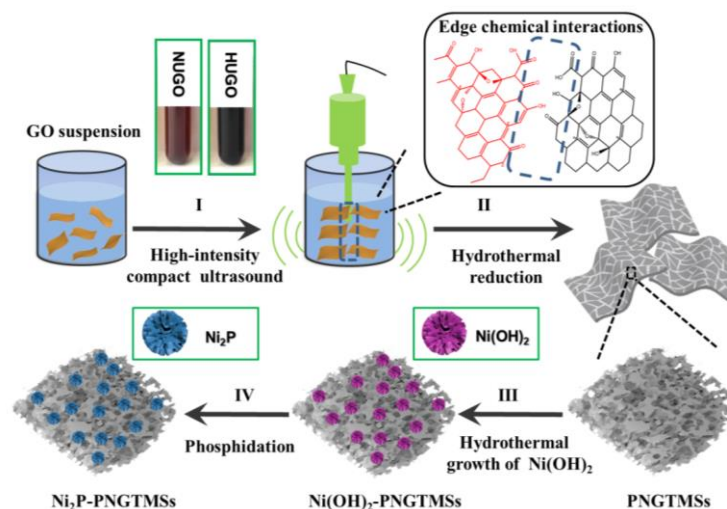


图 1 聚能超声辅助合成 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{PNGTMSs}$

关键词： 石墨烯 聚能超声辅助合成 超级电容器

【1】 R. Zhang *et al.*, A Bubble-Derived Strategy to Prepare Multiple Graphene-Based Porous Materials, *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018) 1705879.

基金项目： 国家自然科学基金项目 (NO. 11374136, 11774159)

专题代号：○

多铁性六角铁氧体 $\text{BaFe}_{10.2}\text{Sc}_{1.8}\text{O}_{19}$ 的阻抗谱及传导机理

朱齐山¹、周浩¹、苏晓东¹、杨浩²、汤如俊^{1*}

1 苏州大学物理科学与技术学院，薄膜材料江苏省重点实验室，苏州 215006

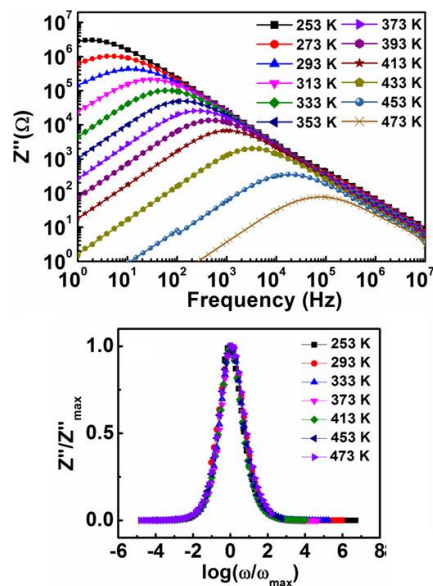
2 南京航空航天大学，南京 210000

*Email: tangrj@suda.edu.cn

摘要：具有锥形磁性结构的铁氧体由于其巨大的室温磁电耦合系数而被人们所关注[1]，最近的研究表明，掺杂的少量 Sc^{3+} 替代 Fe^{3+} 可以改变铁氧体磁结构，在低温下产生磁电效应[2]。进一步揭示了 $\text{BaFe}_{10.2}\text{Sc}_{1.8}\text{O}_{19}$ (BFSO) 在室温下可能具有多铁性和强磁介电效应。这在未来可以被用作低功率器件的材料之一。

目前，铁氧体的磁电耦合效应已经被很多人研究了，但是对这类材料的电学性能还缺乏系统的研究。我们用介电阻抗谱系统研究了 $\text{BaFe}_{10.2}\text{Sc}_{1.8}\text{O}_{19}$ 在不同温度和频率下的介电性能。

图 1 是 BFSO 的介电阻抗谱，其阻抗和频率的关系表明介电响应是热激活的，阻抗谱的归一化表明 BFSO 中介电弛豫与温度无关。图 2 是不同温度下的磁性能和电导谱，其磁性能的转变温度在 430K，而电导谱中转变温度在 413K，表明磁相变并未改变介电性能。电导谱中，在高温下遵循普遍规律，但在低温下略有偏差，表明在高温下，传导过程主要由可移动的氧空位提供，在低温下由电子跳跃占主导地位。电导率拟合结果进一步表明，电子/氧空位相关的小极化子跳跃应该是 BFSO 最可能的导电机制。



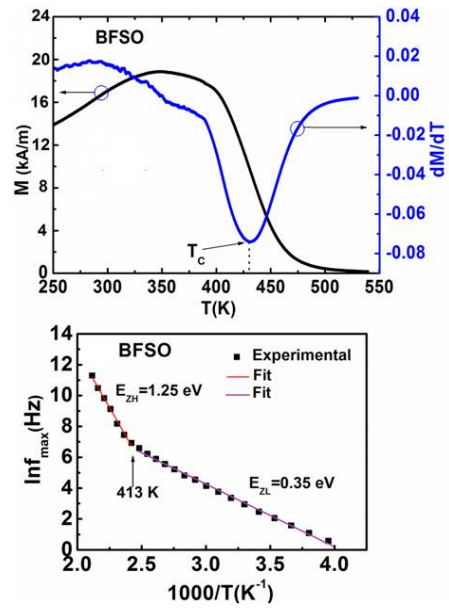


图 1. BaFe_{10.2}Sc_{1.8}O₁₉ 不同温度和频率下的阻抗谱

图 2. BaFe_{10.2}Sc_{1.8}O₁₉ 不同温度下的磁性能和电导谱

关键词：介电弛豫，导电性，铁氧体，阻抗谱

资助项目：国家自然科学基金（51772200）

参考文献：

- [1] Kimura T. Magnetoelectric hexaferrites. *Annu Rev Condens Matter Phys.* 2012;3:93.
- [2] Tokunaga Y, Kaneko Y, Okuyama D, Ishiwata S, Arima T, Wakimoto S, et al. Multiferroic M-type hexaferrites with a room temperature conical state and magnetically controllable spin helicity. *Phys Rev Lett.* 2010;105:257201.

专题代号：○

全无机柔性 $\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3$ 薄膜的介电性能研究

高栋¹, 谭政伟¹, 樊贞^{1*}, 陆旭兵^{1*}, 刘俊明²

1 华南师范大学华南先进光电子研究院 广州 510006

2 南京大学固体微结构物理国家重点实验室 南京 210093

*Email: fanzhen@m.scnu.edu.cn; luxubing@m.scnu.edu.cn

摘要: 随着柔性电子和通信设备的快速发展, 在宽频率范围内具有高介电常数, 低损耗和大电场可调谐性的柔性介电电容器已引起越来越多的关注。本工作采用脉冲激光沉积法, 在柔性云母基板上制备了三明治结构 SrRuO_3 (SRO)/ $\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3$ (BST)/Pt 高性能介电电容器, 其具体结构如图 1 所示。所制备的柔性 BST 介电薄膜, 其介电常数大于 1200, 损耗 $[\tan(\delta)]$ 低至 0.16, 在 10kHz 左右的低频率下可调谐性为 67%。此外, BST 介电薄膜在微波频率(如 18.6GHz)测量时, 仍然可以保持一个高的介电常数(540)和低损耗(0.07)。而且, 当电容器弯曲到 5 mm 的半径或经历 12000 次弯曲循环(曲率半径 5mm)时, 也几乎没有观察到介电常数、介电损耗和可调性的退化。图 2 展示了 BST 薄膜在不同曲率半径下的频率响应特性。本工作利用脉冲激光沉积制备的 BST 薄膜, 具有优异的介电和力学柔韧性, 说明其在未来柔性微波领域具有很大的应用前景。

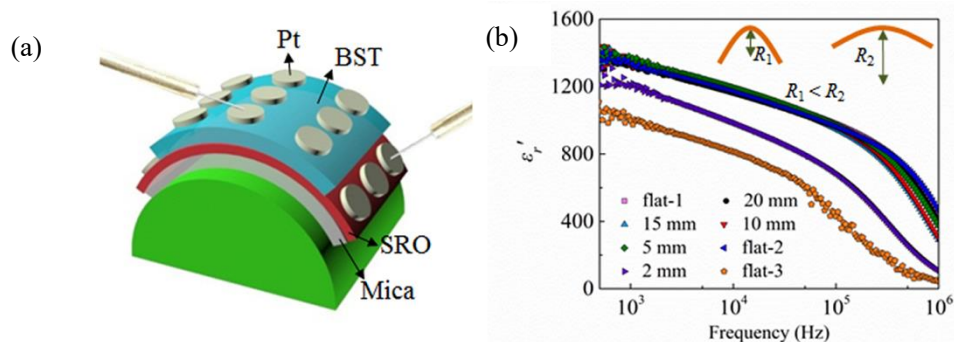


图 1 (a) Mica / SRO / BST / Pt 柔性电容器示意图; (b) 不同弯曲曲率半径状态下, 介电常数(ϵ_r)随频率的变化图。

关键词: 柔性电容器, 钛酸锶钡, 介电性, 微波频率

参考文献

- 【1】 D. Gao *et al.*, All-Inorganic Flexible $\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3$ Thin Films with Excellent Dielectric Properties over a Wide Range of Frequencies. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019. doi: 10.1021/acsami.9b08712

基金项目: 国家自然科学基金项目 (NO. 51602110, 11674108, and 51431006)

专题代号: ○

High Performance Organic Field-Effect Transistor with Matching Energy-Band Alignment between Organic Semiconductor and the Charge-Trapping Dielectric

Y.R. Wang, Y.B. Yang, P. Ding, Q. Wei, X. Gao, S.D. Wang, C. Liu, A.D. Li, J. Yin*, Y.D. Xia and Z.G. Liu

National Laboratory of Solid State Microstructures, and Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, Jiangsu Key Laboratory of Artificial Functional Materials, Department of Materials Science and Engineering, College of Engineering and Applied Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, People's Republic of China

Institute of Functional Nano & Soft Materials (FUNSOM), Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215123, People's Republic of China

E-mail: 529450588@qq.com

Keywords: organic field-effect transistor, nonvolatile memory, charge-trapping, energy-band alignment, pentacene

Abstract

High performance bottom-gate nonvolatile organic field-effect transistor (OFET) device based on a special matching energy-band alignment between organic semiconductor pentacene and the charge-trapping dielectric ZnTe are reported. The lower potential difference between the conduction band minimum of ZnTe and the lowest unoccupied molecular orbital of pentacene with a weak electron conductivity endows the OFET a memory window of 10 V at an applied sweeping gate-voltage of ± 15 V, a high I_{ON}/I_{OFF} ratio of more than 10^6 , and a good retention property with a high I_{ON}/I_{OFF} ratio of 6×10^5 after 10^4 s. The large memory window of the OFET was attributed to the unique energy-band alignment of the memory device and the high density of traps in Te-deficient ZnTe film, and the prominent retention property was attributed to the deeply trapped electrons in the potential well formed by Al_2O_3 tunneling and blocking layers.

Acknowledgements

This work was supported by grants from the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61574073 and 11774159), the Fundamental Research Funds for the

Central Universities, and a Project Funded by the Priority Academic Program
Development of Jiangsu Higher Education Institutions.

专题代号：○

镧掺杂钛酸钡外延薄膜的导电性、电荷输运和铁电性的研究

张爱华¹、陆旭兵^{1*}、刘俊明²

¹ 华南师范大学华南先进光电子研究院，广州 510063

² 南京大学固体微结构物理国家重点实验室，南京 210093

Email: luxubing@m.scnu.edu.cn

摘要：铁电性和导电性共存是一个物理内涵丰富、应用前景广阔的前沿研究课题¹。近年来，导电钛酸钡(BaTiO₃: BTO)薄膜因其在电阻开关和光伏器件领域的潜在应用而受到越来越多的关注²。BTO的导电性是由各种机制引起的，如A位或B位离子掺杂、氧空位、微观结构缺陷等。对于A位掺杂的BTO，Ti⁴⁺的极化位移将不会被破坏，而自由电子可以通过供体取代Ba²⁺引入到BTO晶格中，因此，可以预期其导电性和铁电性最有可能共存于A位掺杂的BTO中。本文采用脉冲激光沉积技术制备了掺镧的钛酸钡外延薄膜(Ba_{1-x}La_xTiO₃: BLTO)，并对其导电性、电荷输运和铁电性进行了综合研究。

ρ - T 测量表明，Ba_{1-x}La_xTiO₃ ($x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.4)薄膜的导电性可以在很大范围内调控：在 $x \leq 0.3$ 时，BLTO薄膜表现出典型的半导体导电行为；而当 $x = 0.4$ 时，温度在240 K以上可以观察到典型的金属导电行为。La掺杂浓度 x 对电荷传输机制也起着重要的调控作用：对于 $x \leq 0.3$ ，电荷输运遵循低温($t < 300$ K)下的小极化子跃迁和高温($t \geq 300$ K)下的热激发跃迁行为；而 $x = 0.4$ 的电荷输运随温度的升高由小极化子跃迁变为热声子散射。压电力显微镜测量表明，BLTO薄膜在掺杂浓度 x 高达0.4时仍然可以表现出铁电性。以上结果表明，镧掺杂对BTO薄膜的导电性和电荷输运有重要的调控作用。更重要的是，我们通过实验揭示了掺镧的钛酸钡外延薄膜中可以同时存在宏观金属导电和铁电行为。

关键词：镧掺杂钛酸钡 (La_xBa_{1-x}TiO₃) 薄膜，

导电性，电荷输运，铁电性

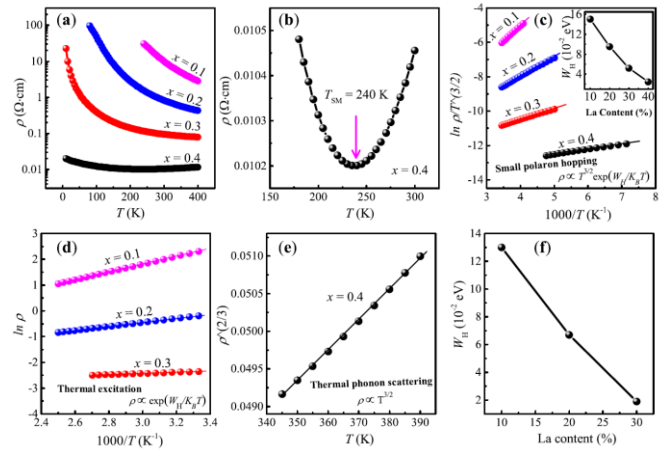


图 1 Ba_{1-x}La_xTiO₃ 薄膜的 ρ - T 曲线及电荷输运拟合

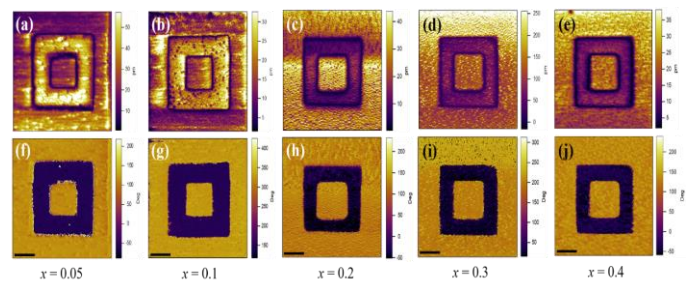


图 2 Ba_{1-x}La_xTiO₃ 薄膜的压电力显微镜测试结果

参考文献

【1】P. W. Anderson, and E. I. Blount, Phys. Rev. Lett. **14**, 217-219 (1965).

【2】S. Raghavan, J. Y. Zhang, O. F. Shoron, and S. Stemmer, Phys. Rev. Lett. **117**, 037602 (2016).

致谢：国家自然科学基金面上项目 (No.51472093)

以凝聚态物质的电荷极化为物理基础的能量转换器件是凝聚态物理、电子科学和技术等学科的前沿热点，在信息产业、物联网和人工智能等领域具有广阔的应用前景。在此次报告中，将简要介绍我们课题组近三年来在氧化物铁电薄膜的极化调控、压电纳米发电机等基于极化效应的能量转换器件的部分研究成果，主要包括三个方面：(1) 铋基铁电氧化物薄膜的光伏效应增强和铁电极化调制；(2) 基于无铅压电陶瓷的压电纳米发电机的设计、制备及在计数器、撞击报警、物联网等微传感领域的初步应用探索。

Reference:

- [1]. Fengzhu Li, Haiwu Zheng, et al, J. Mater. Chem. C, 5(2017)10615
- [2]. Mingsai Zhu, Haiwu Zheng, et al, Appl. Phys. Lett., 111(2017)032901
- [3] Mengjun Wu, Haiwu Zheng, Jiagang Wu, et al, J. Mater. Chem. A, 6(2018)16439
- [4] Yuanzheng Zhang, Haiwu Zheng, et al, Adv. Funct. Mater., accepted, doi: 10.1002/adfm.201904259

专题代号：O

Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 薄膜铁电性能的温度稳定性研究

王岛¹、陆旭兵^{1*}、刘俊明²

1 华南师范大学华南先进光电子研究院，广州 510063

2 南京大学固体微结构物理国家重点实验室，南京 210093

*Email: luxubing@m.scnu.edu.cn

摘要：HfO₂ 基铁电薄膜是当前铁电材料研究领域一个前沿和热点方向，而 Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ (HZO) 薄膜是一种典型的 HfO₂ 基铁电薄膜[1]。众所周知，温度是影响铁电材料电学性能的一个重要机制。本工作采用原子层沉积技术制备了高质量的 Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 薄膜，与磁控溅射制备 TiN 顶/底电极相结合，构筑了 TiN/HZO/TiN 铁电薄膜电容器。我们系统研究了 TiN/HZO/TiN 电容器在 100 K~450 K 温度范围内的铁电、介电和疲劳特性等随温度变化的规律。

掠入式 X-射线衍射对 HZO 薄膜的晶体结构测量表明：在~28.5 °和~31.5 °单斜相的衍射峰被抑制，而在 30.5 °的衍射峰呈现出典型的正交铁电相（空间群 Pca2₁），与文献报道的结果相一致[2]，如图 1 所示。为研究温度对 HZO 铁电薄膜电学特性的影响，我们系统测量了 100 K~450 K 温度范围内的电滞回线，如图 2 所示。随着温度从 100 K 升高到 450 K，HZO 薄膜的剩余极化强度(2 P_r)从 24.6 C/cm² 略有下降到 17.9 C/cm²，矫顽场(2 E_c)从 1.42 MV/cm 稍微下降到 0.91 MV/cm，说明 HZO 铁电薄膜的铁电极化在一个宽的温度范围内具有良好的稳定性。当测量温度为 100 K 和 300 K 时，HZO 具有 10⁹ 次的反复擦写能力；当温度升高到 450 K 时，其反复擦写能力略微下降到了 10⁸ 次。当前的工作表明，HZO 铁电薄膜在一个较宽的温度范围(100 K-450 K)内能够保持良好的铁电特性，展示了其在未来在各种复杂的温度环境下的广阔应用前景。

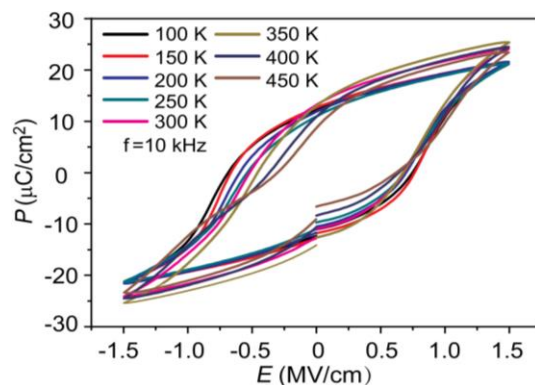
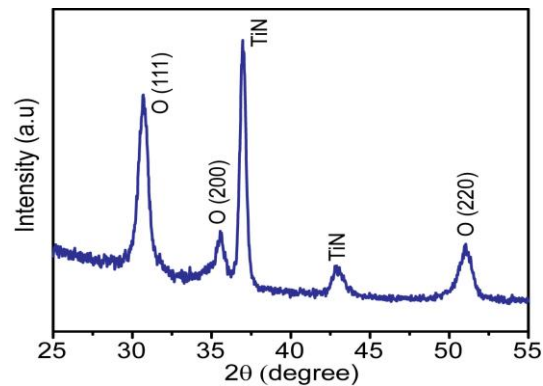


图 1 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜的掠入式 X-射线衍射图谱

图 2 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜在不同温度

下的电滞回线

关键词： $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜；铁电性；温度；剩余极化；疲劳

参考文献

【1】 J. Müller *et al.*, Ferroelectricity in Simple Binary ZrO_2 and HfO_2 , *Nano. Lett.* 2012, 12 (8), 4318-4323

【2】 S. J. Kim *et al.*, Low-voltage operation and high endurance of 5-nm ferroelectric $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ capacitors, *Appl. Phys. Lett.* 2018, 113, 182903.

致谢：国家自然科学基金面上项目(No.51472093)

专题代号：○

高压下超离子导体卤化银的电输运性质研究

王佳、韩永昊*、高春晓*

吉林工程技术师范学院，长春 130052

吉林大学超硬材料国家重点实验室，长春 130012

Email: jiawang813@163.com

超离子导体又称为固态电解质，具有极高的离子电导率 ($\geq 0.01 \text{ S/cm}$)。同液态电解质相比，超离子导体具有较好的安全性和稳定性，在能源和固态离子器件方面表现出巨大应用潜能。温度诱导是超离子导体达到超离子态的普适规律。例如：最典型的离子化合物碘化银 (AgI)，在 $T=420\text{K}$ 时达到它的超离子态，离子电导率上升 3 个量级。然而，只有可操作在常温的超离子态才具备实用价值。因此，发现高电导率的常温超离子态是材料科学中的前沿问题和挑战性工作。

我们以典型卤化银 (AgCl 、 AgBr) 离子导体为研究对象，利用基于 DAC 平台的高压原位电学测量技术，结合第一性原理计算，对其各种高压相进行电输运性质测量。探究压力效应对 Ag^+ 离子为载流子的超离子导体电输运行为的影响和规律，为寻找压力诱导新的超离子态提供参考。结果表明： AgCl 高压下始终保持离子传导机制，但是在高压相 KOH-type 中电子传导和离子传导两种机制共存，导电机制的改变归因于压力诱导 $\text{NaCl} \rightarrow \text{KOH-type} \rightarrow \text{TII}$ 的结构相变； AgBr 高压下发生异常的压力诱导离子 \rightarrow 极化子 \rightarrow 离子的导电机制转变序列，其中离子 \rightarrow 极化子转变没有伴随压力诱导结构相变，我们提出一个局域电子囊模型解释导电机制转变的物理起源。

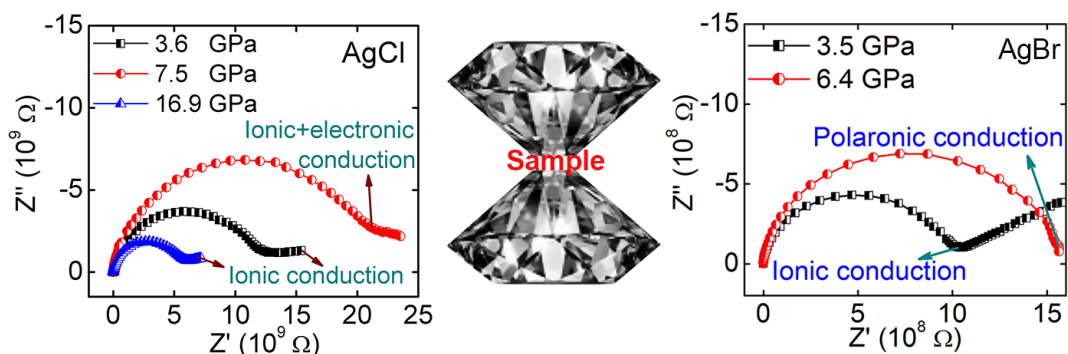


图 1 AgCl 和 AgBr 高压下的 Nyquist 阻抗谱。

关键词：高压 超离子导体 电输运

- 【1】 Y. H. Han *et al.*, Pressure induced ionic-superionic transition in silver iodide at ambient temperature, *J. Chem. Phys.* 2014, 140(4), 044708.

【2】 J. Wang *et al.*, Ionic transport properties in AgCl under high pressures, *Appl. Phys. Lett.*, 2017, 111(4), 031907.

基金项目：国家自然科学基金项目（NO. **11774126**、**11674404**、**11374121** 、**11404133**）

专题代号：○

质子转移铁电体中的超高压电和应变敏感的居里温度

任洋洋、吴梦昊

华中科技大学物理学院，武汉 430074

Email: M201670186@hust.edu.cn

流行的压电材料如钛酸钡 (BaTiO_3)、钛酸铅 (PbTiO_3)、锆钛酸铅 (PZT) 以及新出现的有机无机杂化体系拥有一个 20-800 pC/N 的高压电系数，它们同样也是铁电体。许多钙钛矿铁电体如 BaTiO_3 和 PbTiO_3 的居里温度都远高于室温，所以在室温下依赖于应变的极化改变量 ΔP 基本和 0K 下的极化改变量 ΔP_0 一样。这里我们提出了一种获得高压电系数的新的可能性并且理论上在 $T \sim T_c$ 时这个压电系数应该是无限大的。然而要求它们的居里温度应该在工作温度附近并且对应变敏感。 BaTiO_3 和 PZT 由于其高居里温度以及对应变不敏感的特点，所以他们不是理想的候选者。

我们使用第一性原理计算结合蒙特卡罗模拟的方法证实了许多氢键铁电体(比如有机的 PhMDA) 可以作为理想的候选者，它们是柔韧的和不含铅的。由于氢键的特殊性质，它们的质子跃迁势垒会随着质子跃迁距离的延长而急剧增加。同时由于其低模量的特点，这些氢键网络很容易被压缩或拉伸。当施加一个足够小的 2% 的拉伸应变，它们的势垒和居里温度将会大约增加两倍。它们的居里温度可以精确的调控到室温通过单向固定应变并且在另外一个方向可以获得一个前所未有的超高的压电系数 2700 pC/N。除了传感器之外，由于其高热电系数，它们还可以被用于将机械能或热能转化为电能。

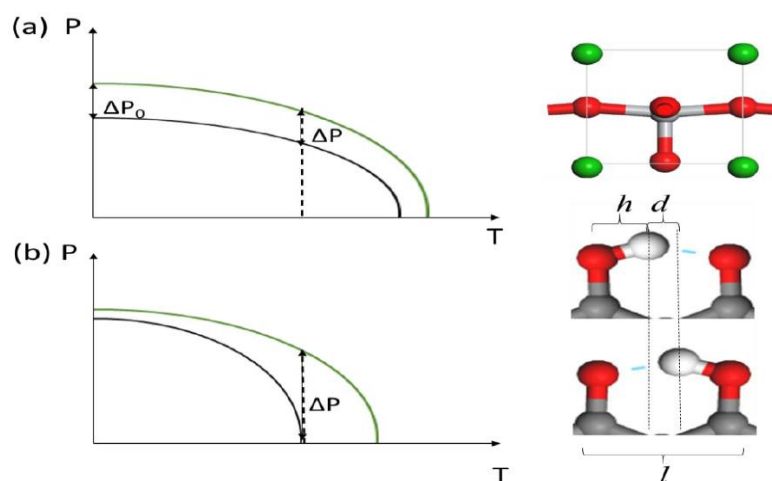


图 1 在 (a) 钙钛矿铁电体和 (b) 氢键质子转移铁电体中依赖于应变的极化改变，黑/绿 曲线表示施加拉伸应变前后极化对温度的依赖关系。红色，白色和灰色的球分别代表 O, H, C 原子。

关键词：超高压电性，氢键铁电体，蒙特卡罗模拟，第一性原理计算，应变敏感，居里温度

- 【1】 Wu, M., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 14423
- 【2】 Wu, M., *et al.*, *Phys.Rev.B* **87** (2013) 081406
- 【3】 Ren, Y., *et al.*, *ACS Applied Materials & Interfaces* **10** (2018) 35361
- 【4】 Wu, M., *et al.*, *Nanoscale* **10** (2018) 9509
- 【5】 Tu, Z., *et al.*, *J Phys Chem Lett* **8** (2017) 1973

【6】 Menghao, W., *2D Materials* **4** (2017) 021014

【7】 Menghao, W., *et al.*, *2D Materials* **4** (2017) 015015

【8】 Wu, M., and Zeng, X. C., *Nano Lett* **17** (2017) 6309

基金项目： 中国国家自然科学基金会 (Nos. 21573084)

专题代号：○

低损耗、柔性钇铁石榴石薄膜微波性能的调控研究

赵亚楠，周子尧，刘明

西安交通大学，电信学部，电子科学与工程学院

钇铁石榴石($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, 简称 YIG) 具有高居里温度(650 K)、低磁阻(10^{-5})、较长的自旋波传播长度(1 cm)以及极低的阻尼系数等优异的磁性能，是自旋波器件及高频微波器件的最佳材料之一，在自旋电子学领域引起了广泛的研究兴趣。如果能实现柔性 YIG 薄膜的制备及其磁性能调控，势必会对可穿戴、便携的射频微波器件领域以及柔性自旋电子学领域带来深远的意义。近几年，大多数研究者利用压电晶体和铁氧体氧化物之间的磁电耦合效应通过外加电场(动态)和外延应力(静态)改变薄膜的磁各向异性，实现应力调控铁氧体的磁性和输运性质。这种应力调控方式不仅局限于相位匹配的铁磁和压电薄膜材料，而且需要考虑电场强度的方向及磁电耦合的模型。

因此，我们将柔性技术与高绝缘钇铁石榴石相结合，通过拉伸及弯曲柔性衬底，通过磁弹效应实现薄膜面内及面外磁性的连续可控，是构建新型柔性磁电存储、微波器件的有效方法之一。本研究成功利用脉冲激光沉积技术在柔性天然云母衬底生长 YIG 薄膜，构建了高质量、柔性延展的 YIG/Mica 异质结。实验上，利用窄宽带电子顺磁仪以及组内搭建的宽频铁磁共振测试系统，通过外加一系列的弯曲应力，实现了面外 YIG 铁磁共振位置 180 Oe 及面内铁磁共振频率 220 MHz 的应力调控。本项目的研究进一步优化了柔性磁性氧化物的生长工艺参数，总结了机械应力控柔性磁性氧化物的物理机制和规律，丰富了基于柔性磁性异质结构的自旋电子学理论，特别是对于发展和设计新型的高频柔性微波器件等具有重要的指导意义。

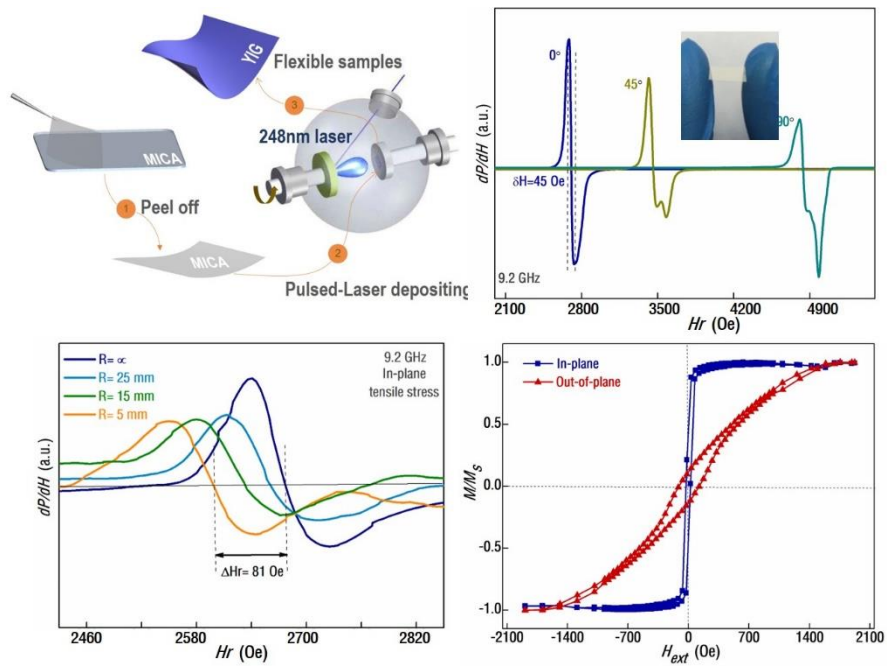


图 1 柔性 YIG 薄膜制备及性能分析

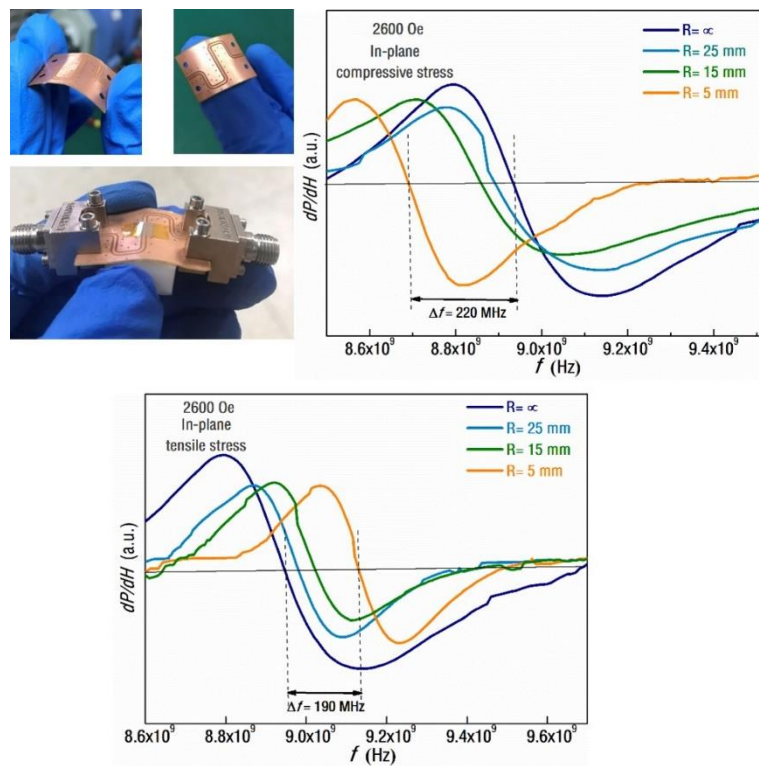


图 2 柔性波导及薄膜微波性能分析

专题代号：O

同时获得大剩余极化和窄带隙的 Mn 掺杂的无铅

$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 铁电光伏材料研究

张影¹、张清风*¹、黄海涛²、何云斌*¹

¹ 湖北大学材料科学与工程学院, 湖北武汉 430062

² 香港理工大学应用物理系, 中国香港

Email: zhangqingfeng@hubu.edu.cn (Q. Zhang); ybhe@hubu.edu.cn

摘要：无机钙钛矿铁电光伏（FPV）器件具有高的开路电压和优异的光生电子-空穴对分离能力，其功率转换效率（PCE）原则上可以超出其单个 p-n 结太阳能电池的最大理论值（~33.7%）。然而，传统的铁电材料通常具有宽的带隙（ $E_g > 3$ eV），这将导致仅有一部分入射太阳光被吸收。因此，迄今为止，FPV 设备的 PCE 在实际应用中仍然很低。减小铁电材料的带隙而不降低其铁电性能是开发具有更高 PCE 的 FPV 装置的有效途径。但目前为止，很难在单个铁电材料中同时获得大的剩余极化和窄的带隙。

为了解决这个问题，我们设计并制备了一种新的 Mn 掺杂($K_{0.5}Na_{0.5}$) NbO_3 的材料体系。经研究发现，随着 MnO_2 含量的增加，($K_{0.5}Na_{0.5}$) NbO_3 陶瓷的剩余极化呈现先增大后减小的趋势，最大值可达 $25 \mu C/cm^2$ ，与此同时，带隙逐渐减小，最后基本保持不变。最终，我们通过合理优化 MnO_2 的含量，在 MnO_2 含量为 4 wt% 的情况下获得了大的剩余极化（ $21.87 \mu C/cm^2$ ）和窄的带隙（1.38 eV）。与大多数 FPV 文献中报道的材料相比，此材料的整体性能更加优异。这项工作为设计用于具有高 PCE 的 FPV 设备的铁电材料提供了一条新途径。

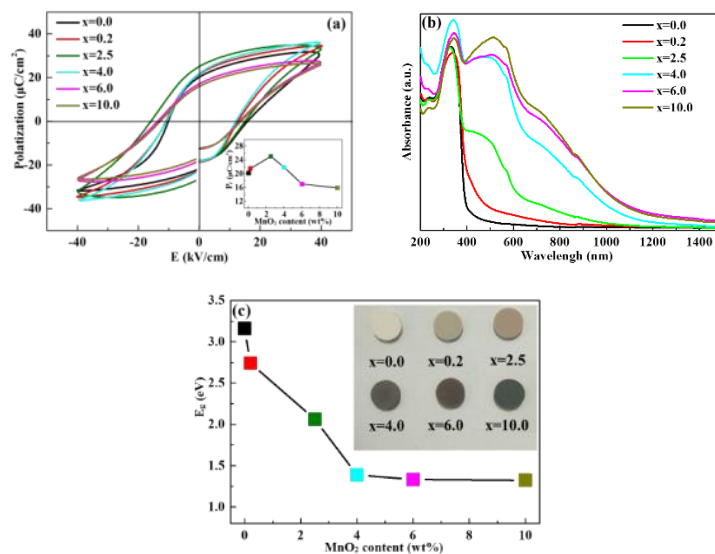


图 1 Mn 掺杂 ($K_{0.5}Na_{0.5}$) NbO_3 陶瓷 (a) 电滞回线图 (插图为极化强度随 MnO_2 含量的变化曲线图) (b) UV-Vis 吸收光谱图 (c) 带隙随 MnO_2 含量的变化曲线图 (插图为样品图)

关键词：铁电光伏材料 ($K_{0.5}Na_{0.5}$) NbO_3 陶瓷 剩余极化 带隙 掺杂

参考文献

【1】 J. Chen, *et al.*, Greatly enhanced photocurrent in inorganic perovskite $[KNbO_3]_{0.9}[BaNi_{0.5}Nb_{0.5}O_{3-\sigma}]_{0.1}$ ferroelectric thin-film solar cell, *J. Am. Ceram. Soc.* 2018, 101, 4892-4898.

【2】 Q. F. Zhang, *et al.*, Lead-free perovskite ferroelectric thin films with narrow direct band gap suitable for solar cell applications, *Mater. Res. Bull.* 2017, 95, 56-60.

基金项目：国家自然科学基金项目 (Nos. 51572073, 51602093, 11774082, 51872079)

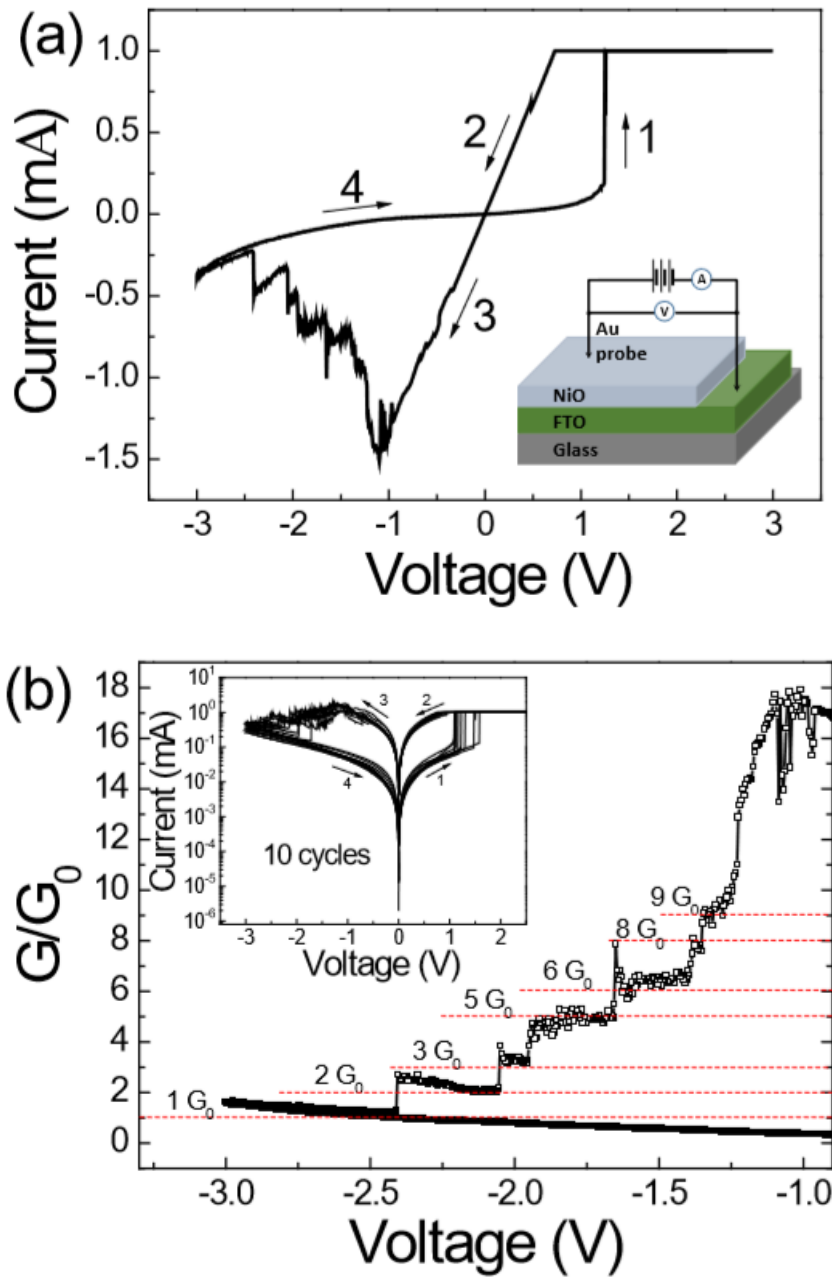


Figure 1 (a) The representative curve of forming-free bipolar resistive switching

behavior of the Au/NiO/FTO structure at 295 K. Inset shows the sample schematic illustrating the top electrode is the Au probe and the bottom electrode is the FTO substrate. (b) Typical quantum conductance effect observed during the RESET process of the Au/NiO/FTO structure. Inset shows the 10 consecutive RESET and SET processes in logarithmic coordinates.

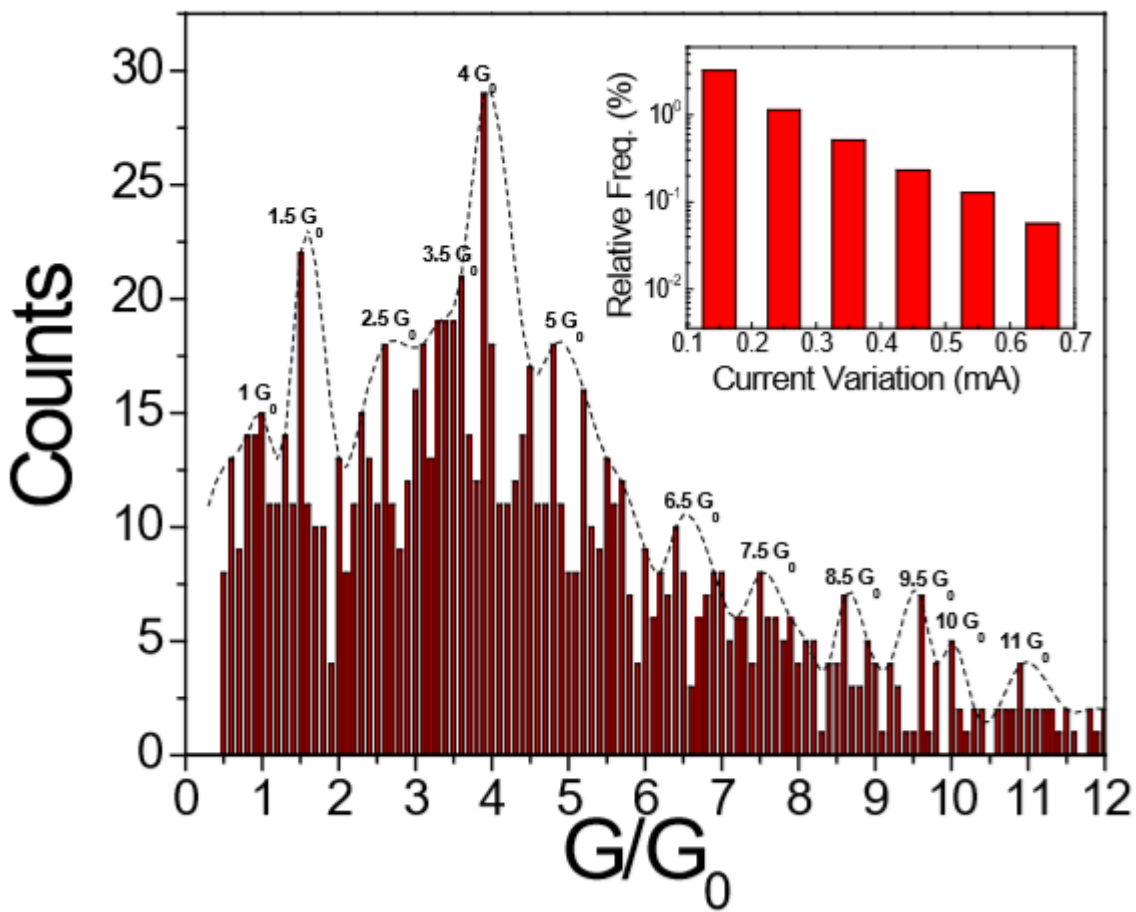


Figure 2 Statistical histogram of quantum conductance steps extracted from 650 cycles and envelope fitting (dotted line) serves as a guide to the eye. Inset shows the variations of the quantum conductance of each step shows the relative frequency decreased exponentially with the increasing of variations amplitude of the current.

专题代号：○

以 Al_2O_3 介电薄膜作盖层诱导 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜铁电性的研究

王佳丽¹、陆旭兵^{1*}、刘俊明²

1 华南师范大学华南先进光电子研究院，广州 510063

2 南京大学固体微结构物理国家重点实验室，南京 210093

Email: luxubing@m.scnu.edu.cn

摘要：近几十年来，二氧化铪等高介电材料已广泛应用于微电子工业。经实验证明，在一定条件下， HfO_2 薄膜掺杂诸如 Si、Y、Al、Zr 等元素后具有铁电性。其与传统铁电薄膜相比，更易与 CMOS 工艺兼容，更易实现器件尺寸微小化。当前获得 $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 薄膜铁电性的一个主流思路是以金属电极（如 TiN, RuO_2 等）作盖层，经热退火处理在应力作用下产生铁电正交相^{1,2}。但金属盖层和 $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 薄膜之间存在缺陷，易造成疲劳特性衰减。且在底栅顶接触薄膜晶体管中，铁电/半导体界面直接接触会导致界面扩散、界面缺陷、大漏电流等问题，以介电层为盖层可以优化界面，减小漏电流。此外金属作盖层需要光刻等复杂工艺。以介电薄膜代金属薄膜作为盖层来诱导 $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 铁电性可以有效解决上述问题。

本工作采用原子层沉积（ALD）方法制备了高性能 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ （HZO）薄膜，研究了不同厚度（1-4 nm） Al_2O_3 盖层对 HZO 薄膜铁电性的影响。通过掠入射 X 射线法研究了不同厚度 Al_2O_3 诱导的 HZO 薄膜的相结构（见图 1），并对其铁电性（见图 2）、介电和漏电等电学性能进行了比较研究。对于 $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ （2 nm）/HZO（20 nm）/TiN/Si/SiO₂ 结构，在 $\pm 8\text{V}$ 扫描电压下，获得了高剩余极化强度 $2P_r \approx 32.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，电容器展现出良好的疲劳特性，耐受 10^8 次循环。当电场强度为 $1.82 \text{ MV}/\text{cm}$ 时，漏电流为 $\sim 4.2 \times 10^{-9} \text{ A}$ ，展示了良好的漏电特性。我们的工作表明，以 Al_2O_3 介电薄膜作为盖层，可以诱导 HZO 薄膜产生优异的铁电性能，展示了其在未来铁电存储器和负电容晶体管方向的良好应用前景。

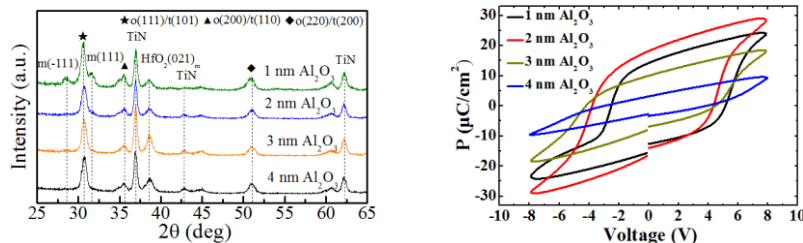


图 1 不同厚度 Al_2O_3 薄膜诱导的 HZO 薄膜掠入射 X 射线衍射图 图 2 不同厚度 Al_2O_3 薄膜诱导的 HZO 薄膜的 Polarization-Voltage 测试结果

关键词： $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜，铁电性，氧化铝薄膜

参考文献

【1】 T. Böske.et al., “Ferroelectricity in hafnium oxide thin films,” Appl. Phys. Lett., 2011, 99(10), 102903-1-102903-3.

【2】 R. Cao. et al., “Effects of Capping Electrode on Ferroelectric Properties of Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ Thin Films,” IEEE Electron

Device Lett., 2018, 39(8), 1207-1210.

基金项目：国家自然科学基金面上项目(No.**51431006**, **51872099**)

专题代号：○

CFO-PZT 核壳纳米纤维磁电耦合性能研究

刘楠楠、杜鹏程、祁亚军、章天金

湖北大学材料科学与工程学院，湖北，武汉 430062

Email: yiqi@hubu.edu.cn

摘要：电子技术微型化和集成化的需求，使得纳米尺度的磁电耦合特性越来越受到人们的关注。纳米尺度的多铁性材料蕴涵着尺寸效应和界面效应等，也给磁电耦合效应带来新的调控自由度[1,3]，我们采用高压静电纺丝技术制备了 $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ (CFO-PZT)核壳纳米纤维，并采用压电力（PFM）和磁力显微镜（MFM）技术研究了其磁电耦合效应。

采用高压静电纺丝技术合成了 CFO-PZT 核壳纳米纤维，XRD 结果表明纳米纤维中包含 CFO 和 PZT 相，SEM 和 TEM 证实其核壳结构，该纳米纤维长度约 $10\ \mu\text{m}$ ，纤维的直径约为 $400\ \text{nm}$ 。PFM 测试表明核壳结构具有良好的压电响应，在 $50\ \text{kV/cm}$ 电场下 d_{33} 值约为 $10\ \text{pm/V}$ ，磁性测量显示纳米纤维的最大磁化强度为 $15\ \text{emu/g}$ 。在不同极化条件下观察纳米纤维的磁畴的变化来表征其磁电耦合性能如图 1 所示。图 1(a)是纳米纤维的形貌图，图 1(b)是纳米纤维在未加电压下的 MFM 磁畴频率图，利用 PFM 针尖对纳米纤维加 $8\ \text{V}$ 的电压对纳米纤维进行极化，极化后的 MFM 图的频率图如图 1(c)所示。由图可见，纳米纤维的磁畴衬度发生明显变化，对极化前后的频率变化的统计， $\alpha_{ij} = \frac{\Delta f_2}{\Delta f_1} \frac{M_{j,2}}{E_i}$ [2]，估算得到纳米纤维

的磁电耦合系数为 $2.5 \times 10^{-8}\ \text{s m}^{-1}$ 。

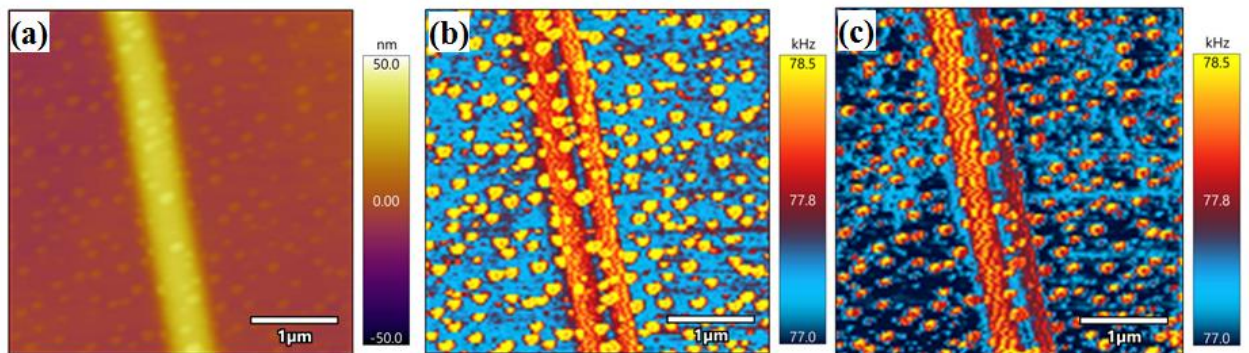


Figure 1. Morphology of coaxial CFO-PZT nanofibers (a) and MFM Napfrequency images of single coaxial nanofiber before poling (b) and after 8 V poling (c).

[1] Tian, G., et al. "Observation of Exotic Domain Structures in Ferroelectric Nanodot Arrays Fabricated via a Universal Nanopatterning Approach." *Acs Appl Mater Interfaces* 9.42(2017):37219-37226

[2] Boughey C., et al. "Coaxial Nickel - Poly(vinylidene fluoride trifluoroethylene) Nanowires for Magnetolectric Applications" *ACS Applied Nano Materials* 2 (1), (2019): 170-179

[3] Xie, Shuhong, et al. "Multiferroic $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ core-shell nanofibers and their

magnetoelectric coupling." *Nanoscale* 3.8(2011):3152.

专题代号：○

微波(毫米波)介质陶瓷与移动通讯

陈湘明

(浙江大学材料物理研究所)

回顾移动通讯的历史，其发明与迅速发展，无不依赖微波(毫米波)介质陶瓷的发明与进步。这是因为，微波(毫米波)介质陶瓷乃移动通讯核心元件-谐振器/滤波器的关键材料。可以说，微波(毫米波)介质陶瓷在很大程度上决定了微波通讯系统的技术指标极限。自 1908 年贝尔实验室提出移动通讯的概念到 1973 年首部移动电话问世，期间经过了漫长的 65 年。这期间，主要是等待适合移动通讯的微波介质陶瓷及以此为基础的谐振器/滤波器的突破。而之后移动通讯从 1G 到 2G、3G、4G 的迅速发展，无不取决于微波介质陶瓷与元件的进步。当前，移动通讯正面面临着从 4G 向 5G 乃至 6G 迅速发展的阶段，而其工作频率则从 <2.5GHz 向 3.5~5.5GHz (Sub-6GHz) 乃至毫米波方向发展。而另一方面，由于介电性能是频率的函数，当工作频率提高至毫米波段时、已有材料可能不再满足系统要求，必须研发全新的毫米波陶瓷新体系。本报告将回顾微波介质陶瓷发展的历史，结合移动通讯的发展趋势、从电介质物理与材料科学的基础出发，分析与展望未来毫米波介质陶瓷的发展方向、亟待解决的科学问题、以及面临的挑战。

专题代号：O

NaNbO₃ 对 BNT 基陶瓷介电宽温稳定性和储能特性的影响

刘丽娜¹、陈晓明^{1,*}、连汉丽²、吴雯雯¹、

周剑平¹、刘鹏¹

1. 陕西师范大学 物理学与信息技术学院, 西安 710119

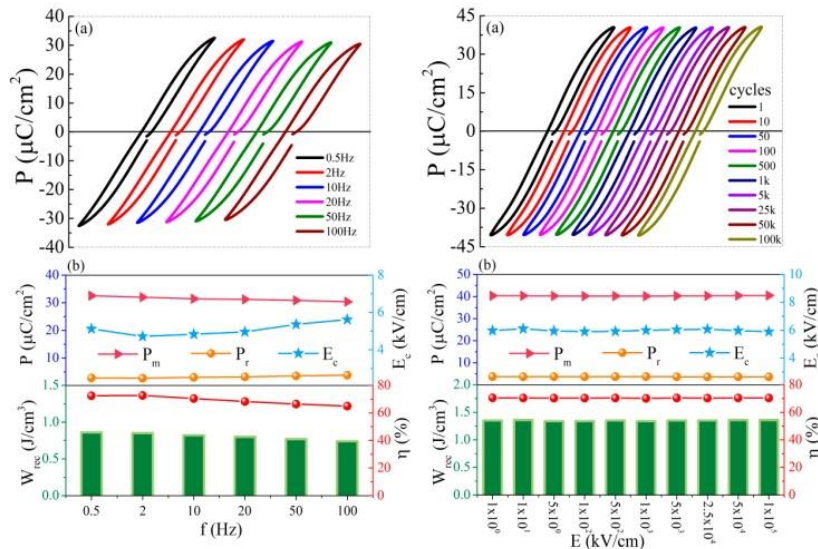
2. 西安邮电大学 理学院, 西安 710121

Email: xmchen@snnu.edu.cn (陈晓明)

摘要: 储能材料在移动电子设备、脉冲电源技术、电动汽车等领域具有重要的应用价值, 对储能材料的需求日益增长。目前应用最广泛的储能材料为铅基材料, 其对环境具有一定危害。随着对环保材料的需求, 人们广泛关注无铅储能材料。

介电性能的高温稳定性非常重要, X7R-X9R 等标准表明在工作温度(55°C 到 125-175°C) 范围内, 介电电容系数在 15% 以下。然而, 在航空航天, 深海石油钻探等特殊应用领域, 工作温度往往超过 200°C, 超出了以上最高温度极限。研究具有高介电性能和高温稳定性材料具有重要意义。

本研究采用固相法制备得到铌酸钠改性钛酸铋钠基陶瓷, 所有样品均为钙钛矿结构纯相。陶瓷晶粒尺寸在 0.9~1.1 μm。陶瓷样品的介电宽温稳定性结果表明, 铌酸钠掺杂后陶瓷的温度电容系数(TCC)有了明显降低, 满足 TCC ≤ 15% 的温度范围拓宽到 67~380°C, 并且介电常数保持在 3000 以上。另外, 储能密度从 1.46 J/cm³ 提升到 1.71 J/cm³, 储能效率从 50% 提高到 78%。更为重要的是陶瓷样品表现出较好的频率稳定性和抗疲劳特性。测试循环 10⁵ 之后, 储能特性基本保持不变。



图一 (a) 不同频率下测试的电滞回线; (b) 各频率对应的储能密度, 效率, 极化强度和矫顽场

图二 (a) 不同测试次数下的电滞回线; (b) 各循环次数对应的储能密度, 效率, 极化强度和矫顽场

关键词: 钛酸铋钠、陶瓷、储能、稳定性

参考文献:

- 【1】 A. Zeb et al, Stability of High-Temperature Dielectric Properties for $(1 - x)\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3\text{-xBi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ Ceramics," Journal of the American Ceramic Society, 2013,96(9), 2887.
- 【2】 W. P. Cao et al, Large electrocaloric response and high energy-storage properties over a broad temperature range in lead-free NBT-ST ceramics, Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36(3), 593.

专题代号：○

Al³⁺掺杂(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ 无铅陶瓷的介电和铁电性能

程瑞雪、连汉丽*

西安邮电大学理学院，西安 710121

Email: lianhanli@163.com (连汉丽)

摘要：研究了 Al³⁺掺杂对钛酸铋钠基陶瓷的微观结构、介电性能、铁电性能和储能性质的影响。X 射线衍射结果表明，x=0.06 的样品表现出纯钙钛矿结构，而 x = 0.08 的样品除了钙钛矿结构外具有第二相。x = 0.08 的陶瓷的扫描电镜测试结果证实了第二相的存在。随着 Al³⁺量的增加，陶瓷的介电常数降低，并且两个介电特性温度区间的介电常数趋于平缓。掺杂 Al³⁺的陶瓷介电常数随温度变化谱线上无 T_d峰；x = 0.08 陶瓷样品介温谱曲线上无 T_{RE} 介电异常。与 x = 0 陶瓷相比，Al³⁺掺杂的陶瓷显示出束腰状铁电电滞回线。选取典型试样，对比研究了陶瓷的铁电性能和储能性能的温度依赖性。

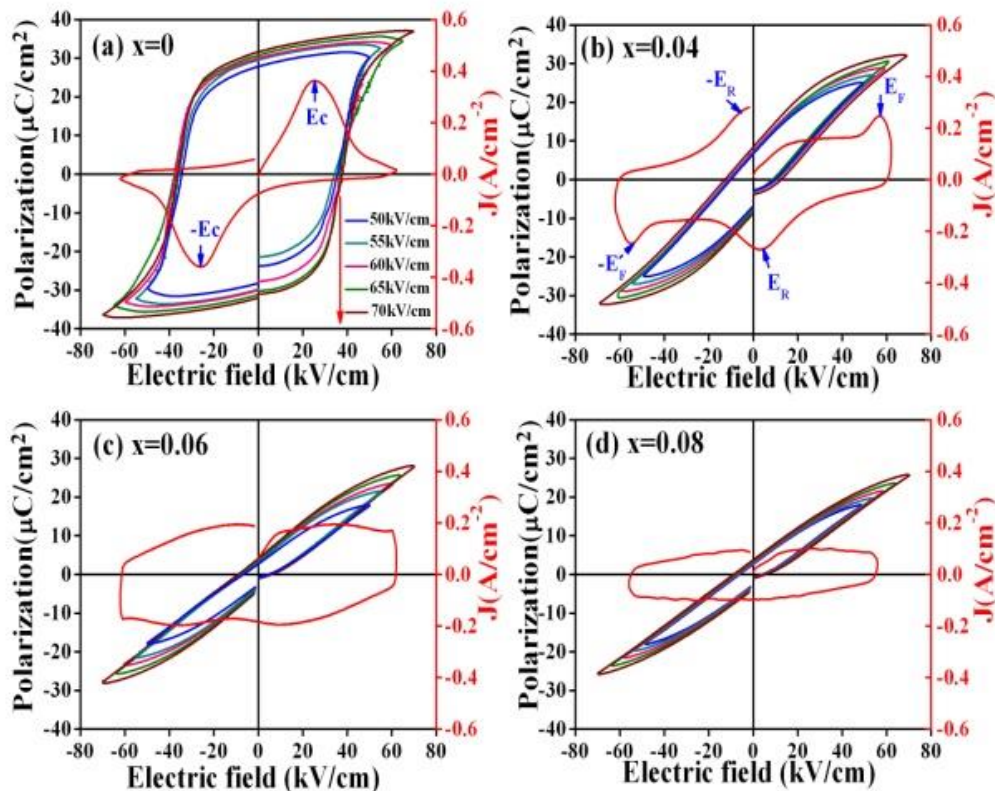


图 1 测试频率为 20Hz 时各陶瓷试样在 50–70 kV/cm 的 P-E 曲线以及 70 kV/cm 下的 J-E 曲线

关键词：钛酸铋钠陶瓷、介电性能、铁电性能

参考文献：

- 【1】 J. Wang, X.M. Chen, X.M. Zhao, X.X. Liang, J.P. Zhou, P. Liu. *Mater. Res. Bull.* 67, 94, (2015).
- 【2】 Y.Z. Qiu, X.M. Chen, H.L. Lian, J.P. Ma, W.Q. Ouyang. *Materials Chemistry and Physics*, 202, 197, (2017).
- 【3】 Yu Z, Liu Y, Shen M, Qian H, Li F and Lyu Y, *J. Ceram. Int.*, 43, 7653, (2017).

专题代号：O

氧化物薄膜中的挠曲电

张帆¹，邱希文¹，黄舒瑾²，吕鹏³，洪家旺³，江小宁²，戴吉岩^{1*}

¹香港理工大学应用物理系，香港 999077

²美国北卡州立大学机械与航空工程学院，美国罗利 27606

³北京理工大学宇航学院，北京 100081

*E-mail: jiyandai@polyu.edu.hk

挠曲电由于其在薄膜材料中的增强效应和在电子器件中的潜在应用而引起更多关注。我们最近的研究结果表明，通过弯曲功能钙钛矿氧化物异质结，可以实现关键的调制效应。在 LaAlO₃/SrTiO₃(LAO/STO)异质结界面中，存在由于极性不连续机制引起的二维电子气(2DEG)。当该结构或机制受到挠曲电场影响时，其界面处的电子分布也会随之变化。我们发现机械弯曲引起的挠曲电场可显著调节 LAO/STO 异质结界面二维电子气的电输运特性[1]。在变形弯曲状态下，2DEG 载流子密度和迁移率都根据挠曲电极化方向而改变，显示出电场调制效应。通过测量 LAO 的挠曲电系数，发现 LAO 薄膜中的有效挠曲电系数是随厚度变化的。而且，10 个单位晶胞厚的 LAO 薄膜，其挠曲电系数较其块材增强了超过 4 个数量级。

我们还通过对器件施加机械应力，展示了对金属/铁电/半导体隧道结功能的动态应变调制[2]。由于机械应力引起的额外压缩应变（超过 BaTiO₃ 层和 Nb:SrTiO₃ 基板之间的晶格失配），ON/OFF 电流比显著增加至 10⁷ 的记录高值，而当施加拉伸应力时，可以观察到机械擦除效应。由于 BaTiO₃ 极化方向的变化，这种动态应变工程引起了 ON/OFF 比的有效调制。此外，异质结结构中 BTO 薄膜的有效挠曲电系数在室温下测得为 287-418 μ C/m，其随温度的变化表明这一信号主要来自 BTO 薄膜中的挠曲电效应[3]。这些结果表明，连接挠曲电效应和氧化物异质结构可以拓宽挠性电学研究的范围，从块体材料到它们的薄膜，异质结或界面，并可激发更多的应用设计。

[1]F. Zhang *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 257601 (2019)

[2]H.-M. Yau *et al.*, *Phys. Rev. B* **95**, 214304 (2017)

[3]S. Huang *et al.*, *AIP Advances* **8**, 065321 (2018)

专题代号：O

PbTiO₃ 自支撑薄膜中铁电畴的巨大单轴应力调控

韩露¹、方砚涵¹、赵蕴琦¹、臧一鹏¹、顾正彬¹、聂越峰^{1,*}、潘晓晴

2

¹南京大学固体微结构物理国家重点实验室，南京大学现代工程与应用科学学院，人工微结构科学与技术协同创新中心，南京 210093，江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号

²加州大学欧文分校化学工程与材料科学系，物理与天文系，美国加州 92697

Email: ynie@nju.edu.cn

摘要：近年来，维度和应力调控通常被应用于实现静电能和弹性势能的相互耦合，从而稳定外延异质结和超晶格中新奇铁电畴和拓扑结构。由于应力状态受限于衬底的晶格，应变的可调谐性是离散且有限的，这严格限制了对这些薄膜和异质结中铁电性质的探索和研究。本文借助于水溶性 Sr₃Al₂O₆ 牺牲缓冲层，利用氧化物分子束外延技术制备了高质量 PbTiO₃ 自支撑薄膜，为应力调控的研究提供了不受衬底夹持作用影响的理想柔性体系。在退极化场作用下，30 层以下的 PbTiO₃ 自支撑薄膜显示出随着厚度降低而减少的 c/a 比和铁电性。此外，我们在这些自支撑薄膜上实现了高达 6.4% 的、连续可变的、单轴拉应力，远超已报道文献中在 PTO 薄膜中可实现的最大值。在巨大拉应力作用下，薄膜中观察到 c 畴向 a 畴的转变，同时伴随着极化方向从面外方向向面内方向的翻转。我们的工作突出了在自支撑薄膜中利用调节应力和维度寻找特殊铁电相的优越性。

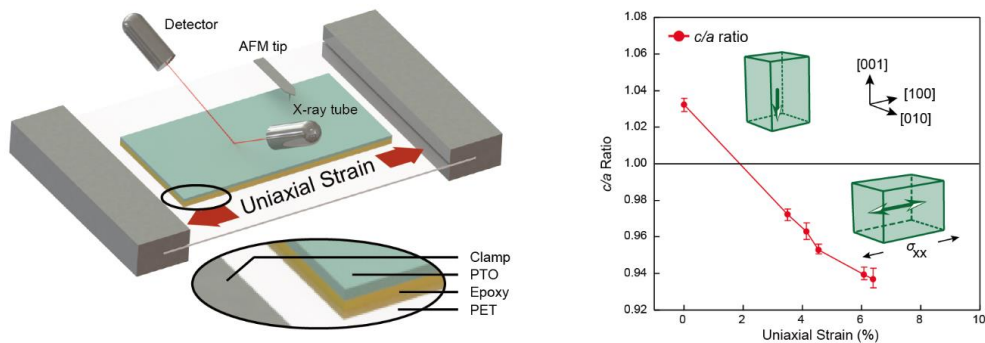


图 1 PbTiO₃ 自支撑薄膜中实现巨大单轴应力调控

关键词：PbTiO₃ 自支撑薄膜、巨大单轴应力、氧化物分子束外延、压电力显微镜、铁电畴调控

参考文献

- 【1】 D. Lu *et al.*, Synthesis of Freestanding Single-crystal Perovskite Films and Heterostructures by Etching of Sacrificial Water-soluble Layers, *Nat. Mater.*, 2016, 15(12), 1255.
- 【2】 D. Ji *et al.*, Freestanding Crystalline Oxide Perovskites Down to the Monolayer Limit, *Nature*, 2019, 570(7759), 87.
- 【3】 S. -L. Hsu *et al.*, Emergence of the Vortex State in Confined Ferroelectric Heterostructures, *Adv. Mater.*, 2019, 1901014.

基金项目：国家自然科学基金项目（Nos. 51772143, 51672125, 1861161004, 11774153）

专题代号：O

一种氧化物异质结产生铁电性的新机理——氧空位调控产生铁电性

何日、钟志诚

Key Laboratory of Magnetic Materials and Devices, Zhejiang Province Key Laboratory of Magnetic Materials and Application Technology, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China

Email: heri@nimte.ac.cn; zhong@nimte.ac.cn

摘要：SrTiO₃ 是一种量子顺电体 (Quantum paraelectric)，在相变温度以下，其铁电不稳定性被量子涨落所压制，故不表现出铁电性。研究表明通过掺杂或应力工程，可以打破这种平衡【1】，使其产生铁电性，但这种产生铁电性的机制均在朗道相变理论框架内【2】。这里，我们将以 SrTiO₃|SrRuO₃ 超晶格结构作为范例，利用第一性原理计算，跳出朗道相变的理论框架，提出一种由可调控的氧空位诱导铁电性的新机理。我们的计算表明，位于(STO)₉(SRO)₁ 超晶格界面上的氧空位可以诱导出极化，且强度可达 **33.3 μC/cm²**，远大于 BaTiO₃ 的 25.5 μC/cm²。通过对超晶格点群的分析，成功地解释了氧空位引起体系极化的数学起源。通过对氧空位形成能的计算，我们发现在界面上的氧空位具有更低的形成能，因此我们认为氧空位更倾向于聚集在界面位置。当施加外电场并翻转电场时，氧空位从界面穿过 SRO 层迁移至另一个界面，极化方向也随之翻转。这种由氧空位诱导的铁电体，区别于传统 BTO 铁电薄膜存在铁电临界厚度，计算表明当 STO 少于 4 层时，铁电性依然稳定存在。我们提出的这种产生铁电的新机理理论上适用于任意材料体系，例如 LaAlO₃/LaNiO₃ 体系。这种铁电体的新机制，可以为制造更加微型的电子器件提供理论支持和新的可能性。

关键词：铁电体 氧空位 钛酸锶

【1】J. H. Haeni *et al.*, Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO₃, *Nature*, 2004, 430(7001), 758-761.

【2】Y. L. Li *et al.*, Phase transitions and domain structures in strained pseudocubic (100) SrTiO₃ thin films. *PRB*, 2006, 73(18), 4112.

基金项目：National Key R&D Program of China (2017YFA0303602) and the National Nature Science Foundation of China (11774360)

专题代号：○

基于金刚石对顶砧技术的电介质材料

高压原位电输运性质研究方法

韩永昊、王庆林、王佳

吉林大学超硬材料国家重点实验室，物理学院，长春 130012

Email: hanyh@jlu.edu.cn

摘要：压力与温度以及化学组分一样，是决定材料基本属性的重要参量。在百万大气压下，每种物质平均会发生 5 种结构相变。因此，压力也是新物质创造的重要源泉。本工作以 $M\text{NbO}_3$ ($M=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) 为研究对象，系统地测量了它们在高压下的介电行为和界面传导过程，从微观结构角度对这些过程进行了分析和解释。

我们利用薄膜沉积和光刻技术，在金刚石对顶砧上集成出用于高压原位测量物质介电性质的双平板电极；利用薄膜集成双平板电极在高压下具有固定形状和位置的优势，准确测量了研究对象的多种介电性质参量。

利用高压原位阻抗谱、高压 X 光同步辐射和第一性原理计算方法研究了高压下 $M\text{NbO}_3$ ($M=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) 电输运性质和结构的变化。这里仅以 LiNbO_3 为例，发现在 LiNbO_3 中，离子导电和电子导电同时存在，且以离子导电为主。在 $R3c$ 相中，压力增加使 Li^+ 离子的扩散变得容易，而电子穿过界面的传输变得困难。在 Pnma 相中，压力增加使得 Li^+ 离子的扩散变得容易，但对电子传输的影响却不大，这是因为晶粒中的电子传导类型为局域传导，且不随压力改变。在 $R3c$ 相，压力增加使充放电过程变得困难。而对于 Pnma 相，压力增加可以使充放电过程变得更加容易。在 Pnma 相中，随着压力的增加，电子由 Nb^{5+} 离子向 O^{2-} 离子转移，从而导致 O 原子周围的电子局域增强。因此， Pnma 结构的相对介电常数的减小是由 O 原子周围压致电子局域增强导致的，Nb-O 偶极子的极化更加困难。在 $R3c$ 结构中，电荷的转移并不明显，相对介电常数随压力的增加无明显变化。相变后晶界的微结构发生重组，且卸压后此微结构未回到初始态。经过一个压力循环后，低频区的介电损耗明显降低，因此，可通过调制晶界的微结构来提高材料的介电性能。

关键词：金刚石对顶砧 高压 介电性质 电介质材料

参考文献

- 【1】 Q. L. Wang *et al.*, Mixed Conduction And Grain Boundary Effect In Lithium Niobate Under High Pressure, *Appl. Phys. Lett.* 2015, 106 (13), 132902.

专题代号：○

自供电传感器的稳定性优

王晓雄

青岛大学物理科学学院，青岛 266071

Email: wangxiaoxiong69@163.com

摘要: 基于压电、摩擦电及热电等效应的传感器, 可以不依赖于电压源或电流源等传统电源, 因此可以被称为自供电传感器。这些传感器一方面可以减少能源损耗, 而另一方面其自身也有着特殊的优势, 其中最为重要的优势是稳定性优势。我们基于有机压电材料 PVDF 设计了压电型电子皮肤单元。通过合理设计单电极构型, 这些传感器较电阻型传感器表现出了对短路的优异抗性。一方面传感单元自身只使用一个电极, 因此器件本身不会被短路; 而另一方面, 其相邻单元之间的短路不会导致失真信号的产生。考虑到短路点对于规模化电路的巨大危害, 因此这一自供电传感器阵列显然有着更为稳定的表现。而另一方面, 我们也设计了摩擦电自供电传感器。传统的压阻型传感器在柔性环境中使用时会发生明显的基线漂移问题, 因此自动化报警算法, 如阈值延迟算法会失效。而自供电传感器由于自身巨大的内阻而对额外引入的干扰电阻不敏感, 因此在自动化控制中表现出了良好的可靠性。特别是我们将这一传感器应用于危重病人体征监护时, 有效的报警至关重要。通过研究, 我们认为自供电传感器的一些优势可能被忽略了, 因此通过更为广泛的研究与思考可能会发掘自供电传感器的更多优势特征, 从而为未来的传感器设计奠定基础。

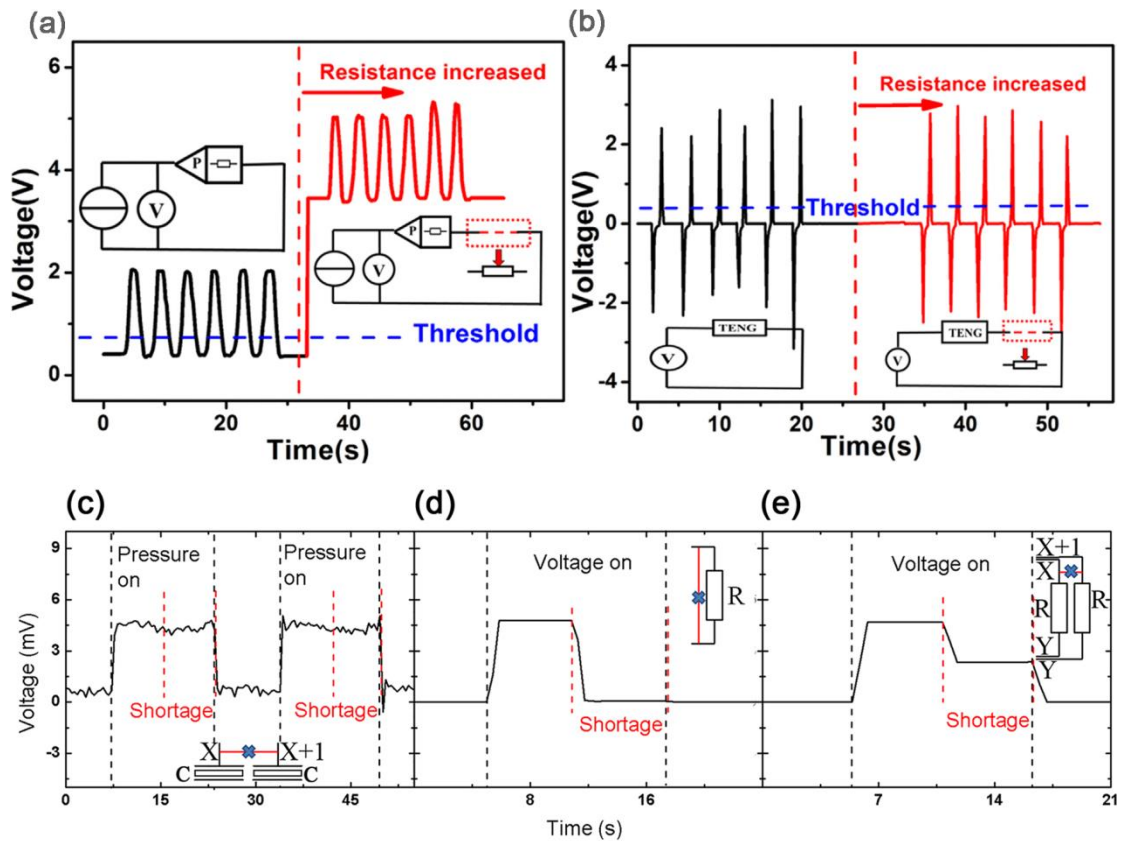


图 1 摩擦自供电传感器的稳定性对比图，(a) 参比电阻在受到接点电阻干扰时的展示，(b) 摩擦电自供电传感器在受到接点电阻干扰时的展示；以及单电极压电传感阵列的抗短路展示，(c) 单电极压电阵列相邻单元短路时的输出情况，(d) 电阻元件自身短路的输出情况，(e) 电阻阵列相邻元件短路时的输出情况。

关键词：(中文，宋体五号字，其中英文和数字为 Times New Roman 五号字) 金刚石 日盲紫外探测器

参考文献 (中文小五号宋体，其中英文和数字为 Times New Roman 小五号字)

- 【1】 X.X. Wang *et al.*, Bionic Single-Electrode Electronic Skin Unit Based on Piezoelectric Nanogenerator, *ACS Nano* 2018, 12, 8588.
- 【2】 H.J. Qiu, W.Z. Song, X. X. Wang(*) *et al.*, A Calibration-Free Self-Powered Sensor for Vital Sign Monitoring and Finger Tap Communication Based on Wearable Triboelectric Nanogenerator, *Nano Energy* 2019, 58, 536.

基金项目：国家自然科学基金：单电极感应电元件基本物理性质的理论研究 (NO. 11847135)

专题代号: ○

Diversity of structural phases and resulting control of properties in brownmillerite oxides

Hao Tian (田浩),^{1,2,3} Laurent Bellaiche,³ and Yurong Yang (杨玉荣)^{1,2,3,*}

¹ National Laboratory of Solid State Microstructures and Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, Department of Materials Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China

² Jiangsu Key Laboratory of Artificial Functional Materials, Nanjing University, Nanjing 210093 ³ Physics Department and Institute for Nanoscience and Engineering, University of Arkansas, Fayetteville, Arkansas 72701, USA

Email: haotian@nju.edu.cn & yangyr@nju.edu.cn

Brownmillerite oxides adopt the $A_2B_2O_5$ stoichiometry, which can be thought to be derived from the very common ABO_3 perovskite structure via the replacement of 1/6th of the oxygen ions by vacancies. Brownmillerites are currently attracting a lot of attention as evidenced by, e.g., the recent findings of (i) their potential use for oxygen storage/release ^[1]; (ii) providing an effective means for reversible oxidation and reduction processes ^[2]; (iii) novel type of ferroelectricity involving an original quadratic-bilinear coupling ^[3]; and (iv) their involvement in a reversible and non-volatile electric-field control of a tri-state phase transformation by a selective dual-ion switch that induces electrochromic and magnetoelectric effects ^[4].

Here, we conduct first-principles calculations on a prototype of brownmillerite oxides, that is Ca_2FeAlO_5 , to reveal and explain the existence of many structural states, including ones with long periods, having close energy but rather different physical properties. Examples are polar states with different quantized-like electrical polarizations and significant linear magnetoelectric coefficients, as well as antipolar phases. These states can also differentiate themselves by the direction of their predominant antiferromagnetic vector and of their weak magnetization, which hints towards unusual magnetoelectric effects - such as rotating the magnetization by applying an electric field. All these features can be traced back to the oxygen tetrahedral pattern that is inherent to brownmillerites, and the energetic easiness to alter such pattern. Furthermore, these features are also found in other brownmillerites, which emphasizes their generality.

Key words: Brownmillerite oxides, Electrical polarization, Magnetoelectric effects

References:

- 【1】 Q. Lu *et al.*, Voltage-Controlled Topotactic Phase Transition in Thin-Film SrCoOx Monitored by In Situ X-ray Diffraction, *Nano Lett.* 2016, 16, 1186.
- 【2】 A. Khare *et al.*, Topotactic Metal-Insulator Transition in Epitaxial SrFeOx Thin Films, *Adv. Mater.* 2017, 29, 1606566.
- 【3】 H. Tian *et al.*, Novel type of ferroelectricity in brownmillerite structures: A first-principles study, *Phys. Rev. Materials* 2018, 2, 084402.

【4】 N. Lu *et al.*, Electric-field control of tri-state phase transformation with a selective dual-ion switch, *Nature (London)* 2017, 546, 124.

基金项目：国家自然科学基金项目（No.11874207），国家重点基础研究发展计划（NO.2015CB921203），中国博士后科学基金项目（No.2018M642205）

专题代号: ○

Ultrasonic vibration driven piezocatalytic activity of lead-free $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ materials

An Zhang, Zhiyong Liu

School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang, 330063, PR China

Email: 1031470787@qq.com

Abstract: In many industries closely related to humans, such as clothing, printing, food, etc., with the wide application of slurry, rayon alkalizide and other new auxiliaries, a large number of refractory organic substances are mixed into printing and dyeing wastewater. There are many methods of physical technology, biological methods, chemical treatment and photocatalytic technology to treat the dye wastewater, However, there were a series of problems such as lack of energy and insufficient light. Therefore, it is particularly important to develop new technologies for dye wastewater treatment. Vibration energy is widely distributed in the living environment and is available anytime which has become a hot research in recent years.

The piezoelectric activity of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN) was thoroughly investigated by annealing KNN at a series of temperatures and poling KNN under different electric-fields by us. With the application of an ultrasonification, the degradation activity for the Rhodamine B (RhB) dye molecules of the poled KNN was 253% higher than that of unpoled samples. The piezocatalytic activity of the poled KNN was significantly improved, which stemmed from the orderly ferroelectric domain to effectively reduce the recombination rate of the carriers by the built-in electric field. In addition, the superior piezocatalytic activity was achieved at KNN materials with the average grain size of $\sim 0.29 \mu\text{m}$, and after 160 minutes of mechanical vibration, the degradation rate of RhB ($\sim 5\text{mg/L}$) was as high as 95.7%. The high mechanical catalytic degradation rate of KNN materials reveals a bright application prospects in vibration catalytic degradation of organic pollutants.

Keywords: Potassium sodium niobate; Piezoelectric effect; Vibration catalysis; Dye degradation

References

- 【1】 M.D. Mueller *et al.*, Environmental behavior of acetamide pesticide stereoisomers. 2. Stereo- and enantioselective degradation in sewage sludge and soil, *Environ. Sci. Technol.* 1995, 29 (8), 2031-2037.
- 【2】 C. Wang *et al.*, Size-dependent photocatalytic reduction of CO_2 with PbS quantum dot sensitized TiO_2 heterostructured photocatalysts, *J. Mater. Chem.* 2011, 21 (35), 13452-13457.
- 【3】 D.R. Baker *et al.*, Photosensitization of TiO_2 nanostructures with Cds quantum dots: particulate versus tubular support architectures, *Adv. Funct. Mater.* 2009, 19 (5), 805-811.
- 【4】 X. Dong *et al.*, Recent development in exfoliated two Dimensional $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets for photocatalytic applications, *J. Mater. Chem. A.* 2015, 3 (47), 23642-23652.

Fund project: The National Natural Science Foundation of China (51802140), the Scientific Research Fund of Jiangxi Provincial Education Department (DA201901165), and the Graduate Student Innovation Special Funds Project of Nanchang Hangkong University (YC2019004).

专题代号: ○

Broadened temperature range of high-performance in 0.5Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃–0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ ceramics prepared by pre-sintering (Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ gel method

Yang Yang^a, Wenfeng Wang^a, Guowu Wang^a, Tao Wang^a, Desheng Xue^{a*}

Key Laboratory for Magnetism and Magnetic Materials of the Ministry of Education, Lanzhou University, Lanzhou 730000, People's Republic of China

High-performance temperature range of the morphotropic phase boundary in the 0.5Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃-0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ series of ceramics is broadened by sintering the green ceramic discs formed from the mixture of pre-sintering (Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ gel and Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ gel. The morphotropic phase boundary occurring at room temperature with $x = 0.5$ is found out in the series of the $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ ceramics sintered at 1250 °C by measuring ferroelectric properties and crystal structure. The optimum performance of 0.5Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃-0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ is obtained by pre-sintering (Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ gel at 300 °C, and its high-performance temperature range from -77 to 40 °C is about 1.7 times broader than that of the 0.5Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃-0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ ceramic sintered directly at 1250 °C. It is found that the contents of phase composition in the optimum sample are 63% for morphotropic phase boundary with $x = 0.5$, 18% for Rhombohedral phase, and 19% for Tetragonal phase. The pre-sintering approach not only maintains the excellent ferroelectric properties induced by the morphotropic phase boundary, but also broadens the applicable high-performance temperature range of the samples.

* Corresponding authors.

E-mail address: xueds@lzu.edu.cn

专题代号：○

非均匀铁电极化反转过程中的负电容效应增强

许彬

苏州大学物理科学与技术学院，苏州 215006

Email: binxu19@suda.edu.cn

摘要：

场效应管的功耗是制约其进一步发展的主要瓶颈。铁电材料中的极化反转需要跨越能量势垒，在此前的研究中发现这一过程的中间态伴随着短暂的负电容效应，应用在场效应管中可以使其在低电压下工作，有效降低功耗【1-3】。实验上的负电容现象通常利用单畴均匀极化反转的双势阱朗道模型来解释；然而，这一类型的极化反转并不常见，需要在超高电场下才能实现。事实上，非均匀极化反转是更为常见的机制，但是它对负电容效应的影响尚未被研究。

课题组团队采用基于第一性原理的有效哈密顿方法，结合分子动力学模拟研究了铁酸铋四方相中均匀和非均匀两种铁电极化反转过程中出现的负电容现象。课题组发现两种反转机制都伴随负电容发生，但是与均匀反转相比，非均匀反转过程中的负电容效应有明显增强（可以相差约一个数量级）。课题组进一步分析了产生这一差别的根源，即不同的能量路径，并指出导致不同能量路径的微观机制。此研究为理解实验结果、以及进一步提高负电容效应提供了理论支持。

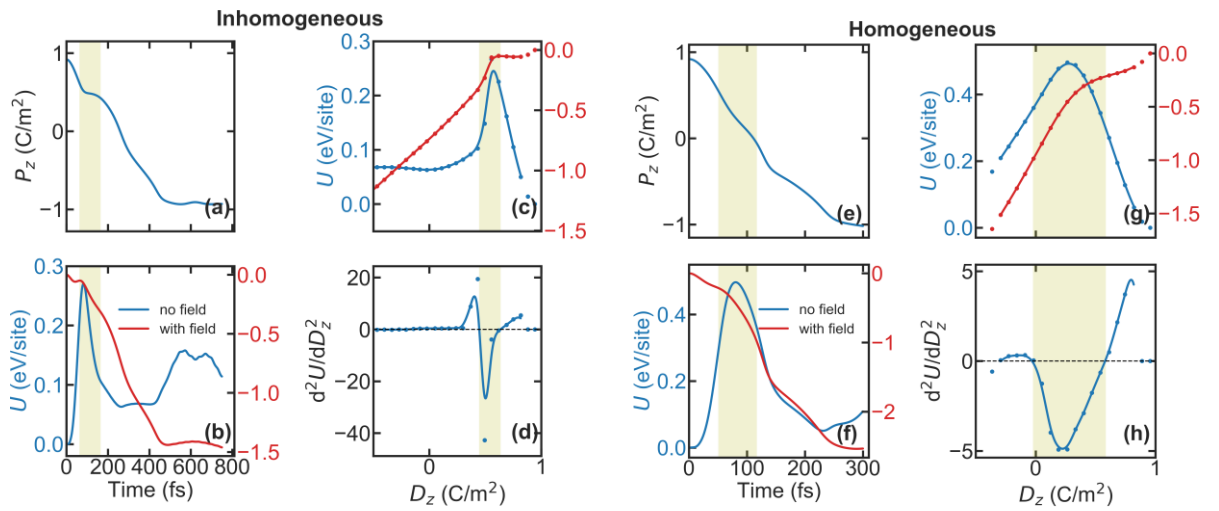


图 1 分子动力学模拟四方相铁酸钡极化反转过程中的负电容。(a-d) 非均匀极化反转过程；(e-h) 均匀极化反转过程。

关键词：负电容 铁电极化反转 铁酸钡

参考文献

- 【1】 A. I. Khan, K. Chatterjee, B. Wang, S. Drapcho, L. You, C. Serrao, S. R. Bakaul, R. Ramesh, and S. Salahuddin, *Nat. Mater.* 2015, 14, 182.
- 【2】 M. Hoffmann, M. Pešić, K. Chatterjee, A. I. Khan, S. Salahuddin, S. Slesazek, U. Schroeder, and T. Mikolajick, *Adv. Funct. Mater.* 2016, 26, 8643.
- 【3】 A. K. Saha, S. Datta, and S. K. Gupta, *J. Appl. Phys.* 2018, 123, 105102.

基金项目：美国 ONR Grant (No. N00014-17-1-2818) 和 DARPA Grant (No. HR0011-15-2-0038) under the MATRIX program

专题代号：O

掺杂离子价态对 TiO₂ 巨介电陶瓷的性能影响研究

王彦彬、杨超、魏贤华*

西南科技大学，环境友好能源材料国家重点实验室，绵阳 621010

*Email: weixianhua@swust.edu.cn

摘要：巨介电常数材料因其在高能量密度存储和器件小型化的潜在应用而备受关注。2013年，(In+Nb)共掺杂 TiO₂ 陶瓷中发现数万的介电常数、百分之二的介电损耗及对频率和温度稳定的介电性质，由此掀起对该体系的研究热潮。我们研究了掺杂离子价态对该体系的介电性能影响，打破了三、五价元素的共掺模式。(Mg+Nb)共掺杂 TiO₂ 体系中，巨介电常数保持在 10⁴ 以上，介电损耗可低至 0.008，同时具有良好的温度和频率稳定性，低介电损耗的产生是材料内部形成了缺陷偶极子团簇使得局域的电子被钉扎的结果。(Zr+Nb)共掺杂 TiO₂ 体系随着 Zr 离子掺杂浓度的变化，相比于 Nb 单独掺杂 TiO₂ 时介电性能得到了明显的改善，介电性能随频率和温度的变化更为稳定，Zr 离子掺杂浓度增加可以减小氧空位浓度，同时对应的活化能更高，我们推测生成的 $Ti^{4+} \bullet e - V_O^{\bullet} - Ti^{4+} \bullet e$ 缺陷簇有助于改善介电性能。(Mn+Nb)共掺杂 TiO₂ 体系中，少量 Mn 离子的引入使得样品巨介电行为消失，但是样品在氮气气氛下退火之后其巨介电效应又重新获得，巨介电的消失可能是由于变价的 Mn 元素抑制了 Ti⁴⁺ 向 Ti³⁺ 的转化，使得材料内部极化减弱，氮气退火之后样品阻抗明显减小，半导化的晶粒和绝缘晶界的存在可能是巨介电重新获得的原因。此外，我们还研究了(Mg+W)共掺杂 TiO₂ 的巨介电性能，发现陶瓷样品的介电性能受到烧结气氛的影响，在氮气环境中烧结的样品获得了 $\sim 2.6 \times 10^{-5}$ 的介电常数和 ~ 0.062 的损耗，巨介电性能的出现可以用内部势垒层电容效应解释。

关键词：巨介电，掺杂，离子价态，TiO₂，缺陷偶极子团簇

基金项目：四川省青年科技创新团队项目(NO. 2017TD0020)

专题代号：○

KNN 陶瓷的冷烧结及其结构和电学性能

黄辉顺¹、马家平¹、陈晓明^{1*}、卢江波¹、周剑平¹、刘鹏¹、连汉丽²

¹ 陕西师范大学物理与信息技术学院，西安 710119

² 西安邮电大学理学院，西安 710121

*E-mail: xmchen@snnu.edu.cn (陈晓明)

摘要: 近几年美国宾夕法尼亚州立大学 Clive A. Randall 教授课题组提出冷烧结(cold sintering)技术制备陶瓷及陶瓷-聚合物复合材料等。采用冷烧技术制备陶瓷材料，在前驱粉体中加入特定的液体，诸如去离子水或水-粉悬浮液等，经一定压力和低于 300 摄氏度温度环境下“冷烧”得到的坯体致密性接近 90%，之后在低于 900 摄氏度温度下退火处理可得到致密的陶瓷。本研究中我们使用具有纯相的 KNN 纳米级粉体(平均粒度约 100 nm)，添加液相采用冷烧并退火制备致密的 KNN 基陶瓷。研究了工艺参数对陶瓷结构和电学性能的影响。

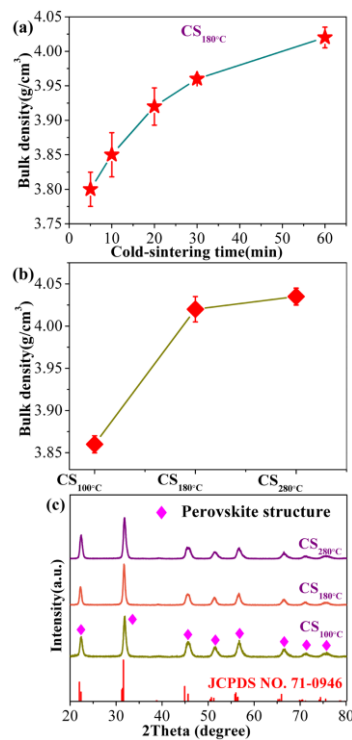


图 1.(a)不同保压时间下坯体的密度曲线；(b)不同冷烧结温度下的坯体密度曲线；(c)不同冷烧结温度下的坯体样品的 XRD

关键词: 电介质材料，铌酸钾钠陶瓷，冷烧结，电学性能

参考文献:

- 【1】Ma Jianzhang et al, Composition, microstructure and electrical properties of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics fabricated by cold sintering assisted sintering, *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 39, 986.
- 【2】Jing Guo et al, Cold Sintering: A Paradigm Shift for Processing and Integration of Ceramics, *Angew. Chem.* 2016, 128, 1.

专题代号：O

氧化钨基界面调制型忆阻突触器件及其模式识别应用

王中强、林亚、徐海阳、刘益春

紫外光发射材料与技术教育部重点实验室, 东北师范大学物理学院, 长春 130024

Email: wangzq752@nenu.edu.cn

脑启发神经形态计算系统以其并行性强、效率高、可实现认知功能等优点引起了人们的广泛关注。神经形态计算的硬件是建立在具有固有学习功能的生物突触的仿真基础上的。近年来, 忆阻器以其独特的非线性特性、低功耗、高密度等特点, 成为了当下构建神经形态网络的潜在候选者【1, 2】。忆阻器阻值能够被施加的电压或电流连续的调节, 这与生物突触具有高度的相似性。本文围绕 WO_x 基界面调制型忆阻器件开展了一些突触仿生功能模拟的工作。

本文构筑了基于 WO_x 材料的肖特基势垒(Pt/ WO_x)调制型忆阻器件(图一(a)), 获得了电阻可被连续调节的忆阻行为, 并实现了多种重要的突触学习和记忆功能, 包括非线性特性、经验式学习、和长/短时可塑性等。通过原位透射电子显微镜证实了器件电导的增强/衰退和氧离子的迁移/自发回扩散有关。进一步的, 通过调节 Pt/ WO_x 界面电阻和 WO_x 材料体电阻, 我们在同一器件中实现了模拟型和数字型阻变。通过在忆阻神经网络中混合使用数字型和模拟型器件, 获得了精度和速度连续可调的图像识别过程。通过改变神经网络中模拟型(数字型)器件的比例, 学习精度(速度)可以从 75%提高到 95%(提高两倍)【1】。

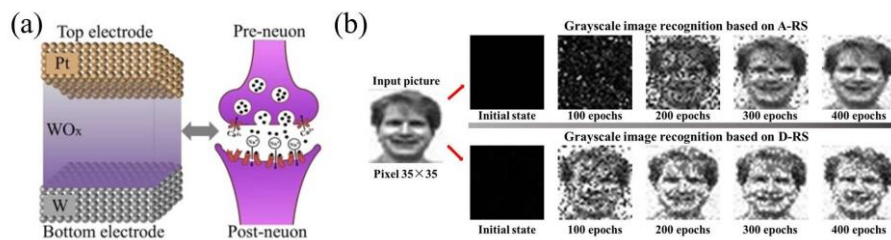


图 1.(a) WO_x 基界面调制型忆阻突触器件. (b) 基于不同阻变行为的模式识别过程

关键词：忆阻器；肖特基势垒；神经突触仿生；模式识别

参考文献

【1】 Z. Q. Wang, et al. *Small Methods*, 2019, 1900160. DOI: 10.1002/smt.201900160.

【2】 Z. Q. Wang, et al., *Adv. Funct. Mater.*, 2012, 22(13), 2759-2765.

专题代号：○

薄膜厚度和极化电场对 $\text{Pb}_{0.93}\text{La}_{0.07}(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})_{0.9825}\text{O}_3$ (PLZT)铁电薄膜基器件光伏性能的影响

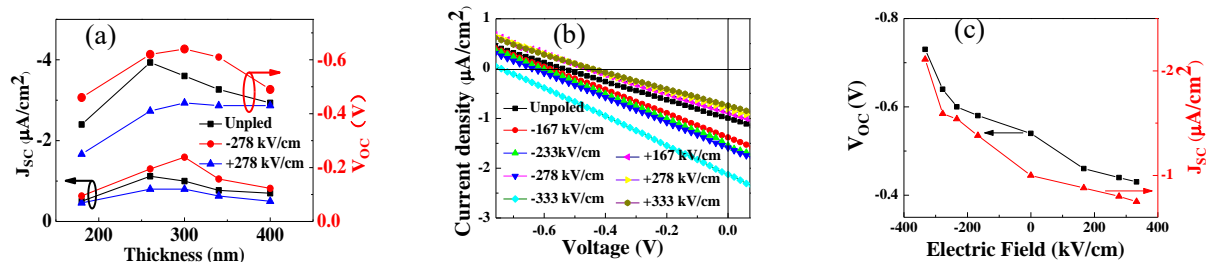
陈广、邹凯伦、张影、喻玉玺、张清风*、卢寅梅、何云斌*

湖北大学材料科学与工程学院，湖北武汉 430062

Email: zhangqingfeng@hubu.edu.cn (Q. Zhang); ybhe@hubu.edu.cn

摘要：与传统半导体太阳能电池中的 p-n 结界面光伏效应不同，对于铁电光伏 (FPV) 效应，光生载流子可以通过由剩余极化引起的退极化电场更有效地分离，并且通过外部电场的极化可以改变光电流方向，因而 FPV 器件在太阳能电池方面的应用有很大的潜力。但是，铁电层薄膜的厚度对 FPV 器件功率转换效率 (PCE) 具有明显的影响，薄膜太薄，光生电子和空穴产生率很小，薄膜太厚，载流子的复合概率增加，收集到的电荷又会减少。迄今为止，铁电层薄膜的厚度对 FPV 器件影响却很少被讨论。

基于上述情况，我们制备了不同厚度的 $\text{Pb}_{0.93}\text{La}_{0.07}(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})_{0.9825}\text{O}_3$ (PLZT)铁电薄膜，并且以这些薄膜为基础，得到了 FTO / PLZT / Au 结构的 FPV 器件。研究发现 PLZT 薄膜为 4 层 (约 300nm 厚) 的 FPV 器件表现出最优的 V_{oc} 和 J_{sc} ，并且 FPV 效应取决于极化电场的大小和方向，接着对 PLZT 厚度约 300 nm 的 FPV 器件进一步研究，在 -333 kV/cm 的极化电场下，FPV 器件体现出最优异的光伏特性， V_{oc} 高达 0.73 V， J_{sc} 高达 $-2.11 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。这



项工作作为探索具有高性能的 FPV 器件开辟了一个新方向。

图 1 (a) FTO/PLZT/Au 器件的开路电压 V_{oc} 和短路电流 J_{sc} 随 PLZT 膜厚度的变化 (b) 在光照下测得的 FTO/PLZT/Au 器件 (PLZT 膜厚约 300nm) 的 J-V 曲线图 (c) FTO/PLZT/Au 器件 (PLZT 膜厚约 300nm) 的开路电压 V_{oc} 和短路电流 J_{sc} 随极化电场的变化

关键词：铁电光伏 $\text{Pb}_{0.93}\text{La}_{0.07}(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})_{0.9825}\text{O}_3$ 薄膜 剩余极化 退极化场

参考文献

- 【3】 J. Chen, *et al.*, Greatly enhanced photocurrent in inorganic perovskite $[\text{KNbO}_3]_{0.9}[\text{BaNi}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{3-\sigma}]_{0.1}$ ferroelectric thin-film solar cell, *J. Am. Ceram. Soc.* 2018, 101, 4892-4898.

【4】 G. Chen, *et al.*, Bismuth ferrite materials for solar cells: Current status and prospects, *Mater. Res. Bull.* 2019, 95, 39-49.

基金项目：国家自然科学基金项目 (Nos. 51572073, 51602093, 11774082, 51872079)

专题代号：O

氧空位对 SrCoO_{3-x} 薄膜电子结构影响的研究

赵佳丽¹、郭海中^{2*}、王嘉鸥¹、钱海杰¹、刘晨¹、何旭³、张庆华³、
黄河意³、张兵兵¹、李顺芳²、郭尔佳³、葛琛³、杨铁莹⁴、李晓龙⁴、何萌³、谷林³、金奎娟³、奎热西·依布拉欣^{1*}

1 中科院高能物理研究所，北京 100049

2 郑州大学物理学院，郑州 450002

3 中科院物理研究所，北京 100190

4 上海高等研究院，上海 201204

Email: zhaojiali@ihep.ac.cn, hguo@zzu.edu.cn, kurash@ihep.ac.cn

摘要：过渡金属氧化物因其具有巨磁阻效应、铁电性和超导性等性质而受到广泛的关注，这些奇特的性质在前沿的能量产生和存储装置等领域具有潜在的应用价值。离子缺陷，比如氧空位，在过渡金属氧化物磁性和电子结构调控中起着至关重要的作用，氧含量直接影响了过渡金属3d轨道的自旋状态和电子数目。通过氧空位来调控材料的性能已经广泛应用于催化和能量转换领域。 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 是钙铁石结构，此结构是一种 CoO_4 与 CoO_6 交替的结构，具有一维氧空位有序的特点，这种结构有利于提高催化和固体氧化物燃料电池的效率。 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 是反铁磁绝缘体， SrCoO_3 是铁磁金属。因此，我们研究了 SrCoO_{3-x} 的电子结构与氧含量x的关系。研究发现随着氧空位含量的减少，Co 3d和O 2p之间的杂化增强。 $\text{SrCoO}_{2.5+\delta}$ 的价带顶具有明显的O 2p特征。随着氧含量的进一步增加，Co离子从高自旋的 Co^{3+} 变成了中自旋的 Co^{4+} ，实现了绝缘体到金属的转变。关于 SrCoO_{3-x} 中氧空位引起电子结构演变的研究不仅展示了Co离子自旋的转变，同时也为其在催化和能源领域的应用提供了理论支持。

关键词：氧空位 SrCoO_{3-x} 电子结构 共振光电子能谱

参考文献

【1】 Zhao, J. *et al.*, Electronic structure evolutions driven by oxygen vacancy in SrCoO_{3-x} films, *Science China Materials* 2019, 62(8), 1162.

基金项目：国家自然科学基金项目（NO. 11574365,11474349,11375228）等

专题代号: ○

六角 $RMnO_3$ ($R = Ho, Er, Yb$) 单晶的磁特性及其磁热效应研究

李晔¹、李雷雨¹、曾敏¹、刘俊明²

¹ 华南师范大学华南先进光电研究院先进材料研究所, 广州 510006

² 南京大学固体微结构与先进微结构创新中心实验室, 南京 210093

Email: zengmin@scnu.edu.cn

摘要: 磁制冷技术是一种基于磁性材料磁热效应(MCE)的新型环保技术, 其通过反复循环的磁化和退磁过程来实现制冷目的。相比传统制冷技术, 磁制冷技术不会因为破坏臭氧层而造成温室效应, 被称为下一代绿色环保的制冷技术。在本文中, 我们对浮区法生长的六角锰氧化物 $RMnO_3$ ($R = Ho, Er$ 和 Yb) 单晶的晶体结构、磁性质及其磁热性能进行了系统的研究。XRD 研究表明: $RMnO_3$ 单晶均为规则六方相结构, 随着稀土离子半径的变化, 其晶格常数 c 显著不同。磁化强度测试表明: $RMnO_3$ 主要经历两个磁转变, 一个是 Mn^{3+}/Mn^{4+} 的反铁磁有序转变, 其奈尔温度 T_N 大约 80 K; 另一个是 Mn^{3+} 与稀土 R^{3+} 在低温区间 ($T < 5$ K) 形成的磁有序转变。这三种 $RMnO_3$ 化合物中, 均存在显著的磁性及磁熵变各项异性。如 $ErMnO_3$ 单晶在 5 T 磁场时, c 方向的 $-\Delta S_M$ 为 $8.2 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, 而 ab 面的 $-\Delta S_M$ 却达到 $13.33 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ 。研究表明: $RMnO_3$ 化合物的强 MCE 源于具有独特特征的 R^{3+} 磁性离子亚晶格, 并且这种低温下 R^{3+} 离子磁有序导致的磁熵变差异可能和 R^{3+} 的离子半径及晶体结构有关。随着 R^{3+} 离子半径的减小, $HoMnO_3$ 、 $ErMnO_3$ 、 $YbMnO_3$ 三种单晶的 $-\Delta S_M$ 值不断增大, 其中 $YbMnO_3$ 具有最大的 $-\Delta S_M$, 其值为 $21.28 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ 。最后, 我们对三种单晶的相对冷却功率(RCP)进行了分析, 对比表明 $YbMnO_3$ 具有最大的制冷能力, 其 RCP 值为 212.80 J/mol 。我们的研究结果推动了对六角锰氧化物磁热效应的理解及低温磁制冷材料的应用。

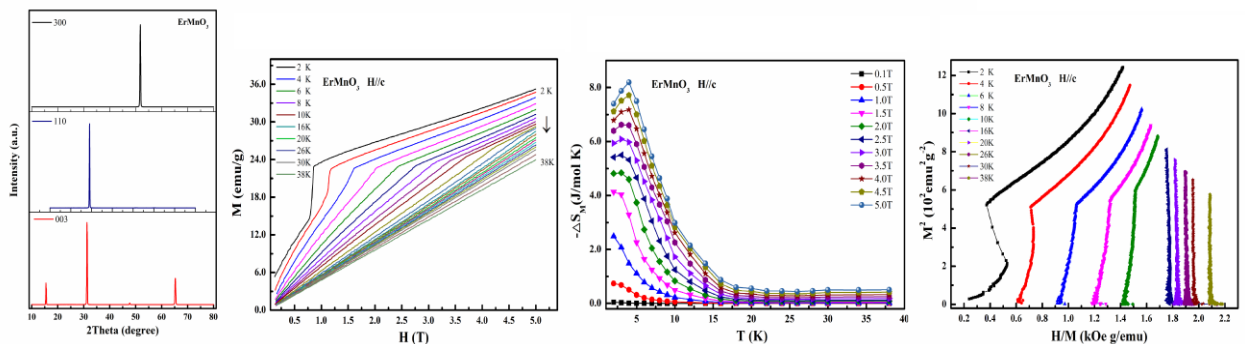


图 1 $ErMnO_3$ 单晶的 XRD、磁性 M - H 、磁熵变 ΔS_M 及 Arrott 图

关键词: 多铁性, 铁电性, MCE, RCP, Arrott plot

参考文献

- [1] M. Balli, S. Jandl, P. Fournier, J. Vermette and D. Z. Dimitrov, Physical Review B, 2018, 98.
- [2] S. H. Skjærvø, D. R. Småbråten, N. A. Spaldin, T. Tybell and S. M. Selbach, Physical Review B, 2018, 98.

- [3] V. Franco, J. S. Blázquez, J. J. Ipus, J. Y. Law, L. M. Moreno-Ramírez and A. Conde, Progress in Materials Science, 2018, 93, 112-232.

基金项目：国家自然科学基金项目(NO.11574091)

专题代号：○

弛豫型 KNN 基材料的介电调谐行为研究

刘智勇、张安、耿欣辉

南昌航空大学材料科学与工程学院，南昌 330063

Email: zyliu@nchu.edu.cn

摘要：介电可调谐材料在移相器、滤波器、谐振器等可调谐元件上有着广阔的应用前景，它们要求介电可调谐材料既有高的电场可调谐率，又有低的介电损耗。在这一领域里，许多研究工作主要集中在正常铁电体材料中，如(Ba,Sr)TiO₃基、Ba(Zr,Ti)O₃基和(Pb,Sr)TiO₃等。然而，高的介电调谐率与低的介电损耗往往不能同时兼得，当提高材料的介电调谐率时，其介电损耗将急剧增加，当降低其介电损耗时，其介电调谐率也将急剧地减少。近年来，K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃(KNN)基弛豫铁电陶瓷展现出高的介电特性引起了科学界的关注。然而，有关其介电可调谐效应的研究工作却很少见有报道。

课题组首先采用 SrTiO₃ 固溶 KNN 制备了在可见光区域表现出良好透明度的 (1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-xSrTiO₃ 透明陶瓷。研究发现透明陶瓷的弛豫行为能够很好的用 Lorentz-type 公式进行描述，在可见光 633nm 处透光率为 41%，并且具有高的介电调谐率 ($n_r=24.1\%$)，但是其介电损耗高达 0.028。为了进一步提高 KNN 基弛豫铁电材料的介电调谐率和降低其介电损耗，设计了低介电损耗、低介电常数的反铁电体与高介电调谐率、高损耗的弛豫铁电体复合的(NaNbO₃-0.04CaZrO₃)/(K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-0.12SrZrO₃)复合陶瓷。通过调控复合陶瓷的组分和微观结构发现，随着反铁电相的含量增加，体现反铁电/弛豫铁电两相之间不匹配的极化自由能贡献增大。当组分为 15-85 时，介电调谐率为 51.78%，损耗为 1.5%，调谐优值 FOM 为 34.52。复合材料在烧结过程两相之间存在扩散传质，在晶界处形成了高阻界面层，限制了空间电荷以及缺陷离子的长程迁移，从而降低了介电损耗，提高了调谐优值。

关键词： KNN 弛豫铁电 介电调谐 反铁电 复合材料

参考文献

【1】 Z. Y. Liu *et al.*, Optical and Tunable Dielectric Properties of K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-SrTiO₃ Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 2016, 99(1): 146-151.

【2】 Z. Y. Liu *et al.*, Tailored dielectric tunability of alkali niobate-based antiferroelectric/relaxor-ferroelectric composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018, 38: 2871-2878

基金项目：国家自然科学基金项目（51802140），江西省教育厅基金项目（DA201901165）。

专题代号：○

铁电中锯齿状畴壁的起源

张佳乐¹、王宇佳²、刘佳³、许吉¹、王大威^{1*}、马秀良²、贾春林¹、

L. Bellaïche⁴

¹西安交通大学微电子学院与金属材料国家重点实验室，西安 710049

²中国科学院沈阳金属研究所，沈阳 110016

³西安交通大学材料学院金属材料国家重点实验室，西安 710049

⁴Department of Physics, University of Arkansas, Fayetteville, 72701, USA

Email: dawei.wang@xjtu.edu.cn

摘要：畴和畴壁是决定铁电材料性能的关键因素之一。近年来,在 BiFeO_3 和 PbTiO_3 中观察到了一种独特的畴壁,即锯齿状域壁。我们通过构建一个最小的模型来揭示这些锯齿形畴壁的起源。利用该模型进行蒙特卡洛模拟表明：(1) 长距离库仑相互作用(由束缚电荷引起)和短距离相互作用(由相反的偶极子作用引起)之间的竞争是导致这些奇特的域壁的原因；(2) 其相对强度对于确定这些锯齿形域壁的周期性至关重要。在本研究中我们还讨论了形成此类畴壁的必要条件。

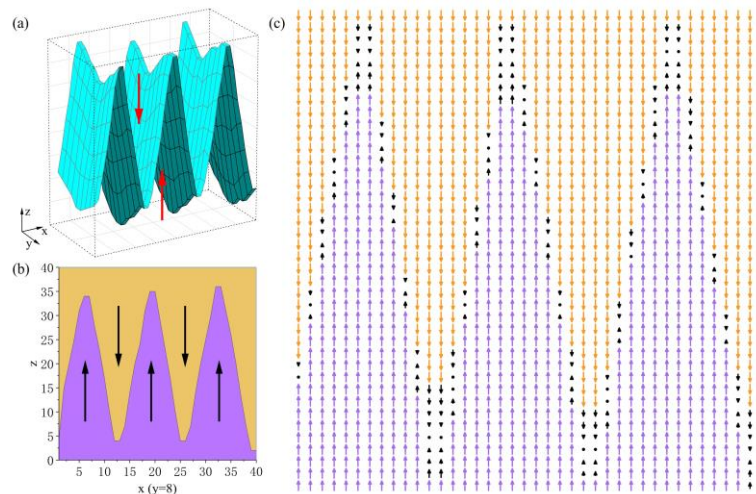


图 1 使用 $40 \times 40 \times 10$ 超胞进行模拟在 3D 中获得的锯齿形的畴壁。(a) 它包含一系列锥形凹陷和凸起；(b) $y=8$ 的横截面清楚的显示出锯齿状的畴壁；(c) $x-z$ 平面上的偶极子投影显示，不同 y 截面上的偶极子分布不同,畴壁附近偶极子(黑色箭头)的大小有所减少。

关键词：铁酸铋 锯齿状畴壁

参考文献：

【1】 C.L.Jia et al., Nanodomains and nanometer-scale disorder in multiferroic bismuth ferrite single crystals, *Acta Mater.* 2015,82,356.

【2】 M. Zou et al., Ferroelectric thin films in the 180° charged domain wall of the scale structure features, *J. Chin. Electr. Microsc. Soc.* 2018, 37, 468.

基金项目：国家自然科学基金项目（NO. 11574246,U1537210, 51671194）等

专题代号：O

Ca²⁺和 Sr²⁺掺杂对 BNT 基陶瓷结构及电学性能的影响

石锦延¹、连汉丽^{1,*}、陈晓明²

¹ 西安邮电大学理学院，西安 710121

² 陕西师范大学物理学与信息技术学院，西安 710119

*Email: lianhanli@163.com (连汉丽)

摘要：钛酸铋钠 (Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃, 简称 BNT) 基陶瓷为环境友好型无铅压电材料，倍受关注。离子掺杂手段往往用于陶瓷材料的结构优化和电学性能提升。硬性掺杂在材料中引入氧空位等点缺陷；软性掺杂在材料中引入阳离子空位等点缺陷。BNT 基陶瓷的 A 位离子平均电价为+2。本研究选取电价为+2 的 Ca²⁺和 Sr²⁺分别对 BNT 的 A 位进行掺杂；Ca²⁺和 Sr²⁺的电价与 BNT 基陶瓷 A 位离子的平均电价相同，应不同于硬性掺杂或软性掺杂。掺杂陶瓷结构和电学性能的差异与 Ca²⁺和 Sr²⁺的离子半径密切相关。

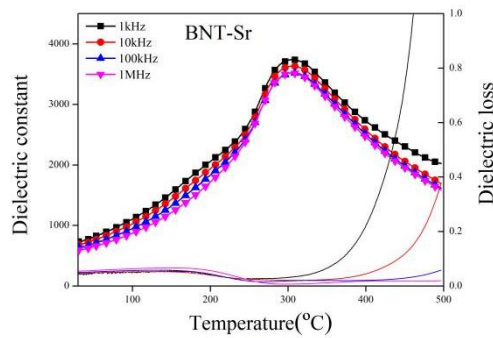


图 1. Sr²⁺掺杂 BNT 陶瓷的介温谱

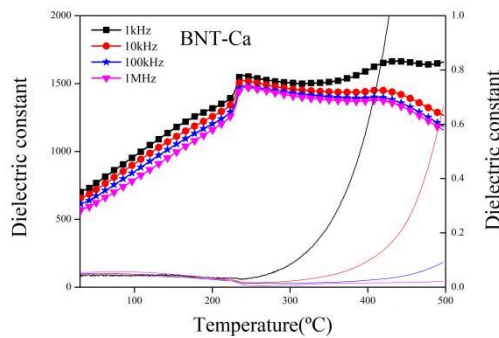


图 2. Ca²⁺掺杂 BNT 陶瓷的介温谱

关键词：钛酸铋钠、陶瓷、电学性能、显微结构

参考文献：

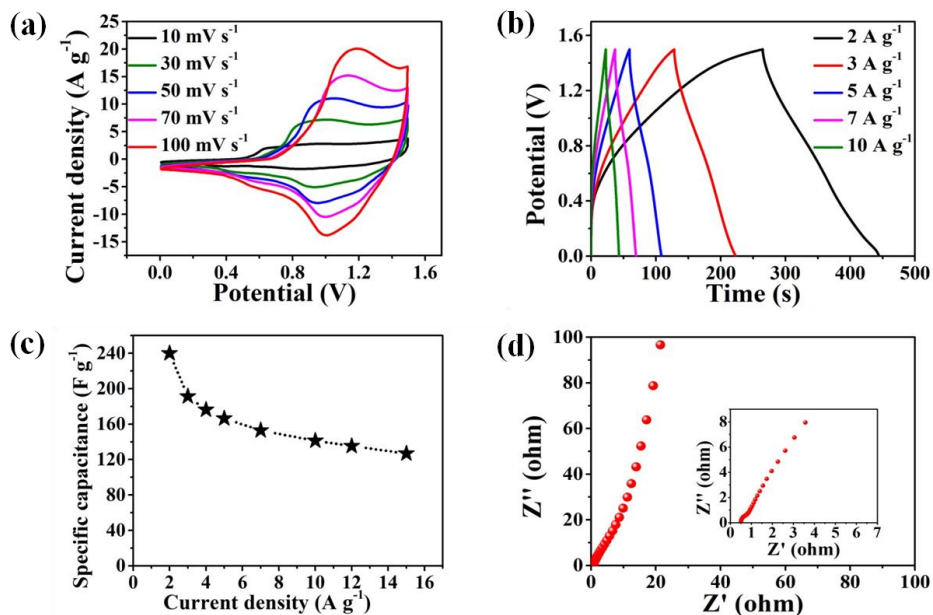
【1】Jing RY, Chen XM, **Lian HL**, Qiao XS, Shao XJ, Zhou JP. Comparative study on structure, dielectric, and piezoelectric properties of (Na_{0.47}Bi_{0.47}Ba_{0.06})_{0.95}A_{0.05}TiO₃ (A = Ca²⁺/Sr²⁺) ceramics: effect of radii of A-site cations. Journal of the European Ceramic Society 38 (2018) 3111-3117.

专题代号：○

基于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片的柔性全固态超级电容器研究

王神送, 谭长琴, 胡永明
湖北大学物理与电子科学学院

对于便携式和可穿戴式电子器件, 柔性全固态超级电容器由于尺寸小、使用安全、充放电速度快、可再生且环境友好等特点, 是最有希望作为供能装置的储能器件之一。本文采用水热法在泡沫镍上原位生长了尺寸分布均一、处于交联状态的 β 相 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片, 以 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片为正极、活性炭为负极, PAAK/KOH 凝胶为电解质组装成非对称超级电容器。结果表明, 基于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片电极的超级电容器比电容约为 1452F/g , 电压窗口为 1.5V , 当器件的能量密度为 75Wh/kg 时, 其功率密度仍保持 1.5kW/kg 。此外, 器件表现出良好的稳定性和优异的柔性, 分别经过 1500 次折叠和 5000 次循环充放电, 电容仍能保持 82.2% 和 86%。上述结果表明, 制备的柔性超级电容器在便携式和柔性电子器件领域具有潜在的应用前景。



基于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片的非对称柔性全固态超级电容器的 CV、GCD、在不同电流密度下的比电容, 以及 EIS 结果。

专题代号：O

M型六角铁氧体 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 陶瓷的介电特性与磁性研究

杨阳^a、周剑平^{a*}

^a 陕西师范大学物理学与信息技术学院，西安 710119

Email: yangyang693379@snnu.edu.cn

摘要：本文报道了M型六角铁氧体 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 陶瓷样品的磁性能与介电性能。我们通过固相反应法在1175 °C氧气氛环境烧结6 h条件下，成功制备了 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 纯相陶瓷样品。所获得的陶瓷样品微观形貌致密均匀，其相对密度约为83.31 %，其电阻率约为 $8.32 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。本文详细测试了陶瓷样品在不同温度与不同外加磁场条件下的磁性能。在6 K ~ 300 K温度范围、-5 T ~ 5 T外加磁场范围对样品进行了测试。在该温度范围内，样品均表现出明显的磁滞现象，说明了样品具有磁有序结构。样品的矫顽场、剩余磁化强度、饱和磁化强度均随着温度发生变化，说明了磁有序结构受到温度有效的调控。本文详细测试了陶瓷样品在不同温度下的介电性能。在280 K ~ 400 K温度范围、0.1 Hz ~ 1 MHz频率范围对样品进行了测试。在该温度范围，陶瓷样品的介电常数及损耗、介电模量、复阻抗及电导均发生变化。通过变温频谱分析，我们发现极化子偶极效应与界面效应对样品的介电特性起到了重要影响。

关键词： M型六角铁氧体 磁有序结构 极化子

专题代号：O

低氧分压烧结 KNN 基陶瓷及其结构与电学性能研究

李冰玉、陈晓明*、吴雯雯、

周剑平、刘鹏

陕西师范大学 物理学与信息技术学院，西安 710119

* Email: xmchen@snnu.edu.cn (陈晓明)

摘要：

压电材料由于具有良好的机电转换功能，在电子、通讯、军工等各领域具有广阔的应用前景。铌酸钾钠(KNN)基陶瓷因其具有较低的理论密度、较高的居里温度(约 420°C)、优良的压电性能和机械性能，近年来倍受关注。然而，KNN 基陶瓷存在着烧结性能差，较低的致密性，且烧结过程中碱金属阳离子易挥发等一系列问题。本研究采用低氧分压烧结环境，通过在低氧分压气氛烧结有效抑制 KNN 基陶瓷中 Na^+ 、 K^+ 离子的挥发；并在陶瓷组成中添加 LiF，在晶格中引入负离子来改变氧空位的浓度及电子缺陷浓度，以影响电导机制。通过低氧分压环境烧结 KNN 基陶瓷，其致密性高于空气环境烧结的同组成陶瓷，电学性能亦有所改善；低氧分压环境烧结更有助于贱金属电极的使用。

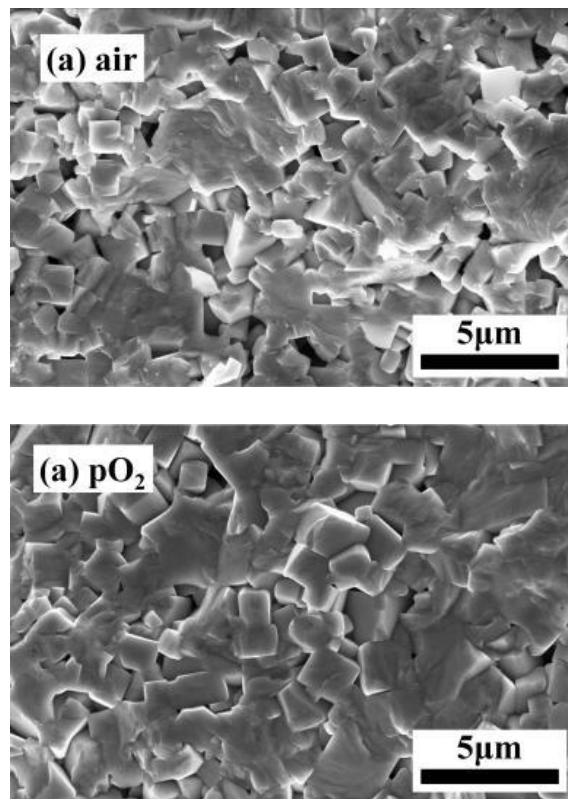


图 1. 空气环境和低氧分压环境烧结 KNN 基陶瓷的 SEM 图

关键词：铌酸钾钠陶瓷、低氧分压、结构、电学性能

参考文献:

【1】 Yu ZD, Chen XM, Lian HL, Zhang Q, Wu WX. Microstructure and electrical properties of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics sintered in low pO_2 atmosphere. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 29 (2018) 19043-19051.

【2】 金属氧化物中的缺陷化学.影印版,(美)D.M.Smyth 著.西安:西安交通大学出版社,2007.

专题代号：○

用太赫兹椭偏仪测量电介质材料的介电函数

郭泉¹、张栋文¹、袁建民^{1,2}

国防科技大学文理学院物理系，长沙 410073

中国工程物理研究院研究生院，北京 100193

Email: dwzhang@nudt.edu.cn

摘要：随着 6G 通信技术的提出，人类已经开始进入了太赫兹通信时代。过去二十多年，利用太赫兹时域光谱技术，人们已经清楚了许多材料在太赫兹波段的线性光谱特性。然而反射式太赫兹时域光谱技术中所存在的“位置误差”问题却限制了“光学厚”材料(例如高介电陶瓷)在太赫兹波段的研究。我们设计一套同时测量两个偏振方向的太赫兹时域光谱椭偏仪系统,该系统显著的压制了激光器的共模噪声,克服了反射式太赫兹时域光谱中“位置误差”的问题,并有效的提高了实验效率。利用新研制的太赫兹椭偏仪,准确测量了不同极化程的 PMNPT 和 STO 在太赫兹波段的介电函数, 讨论了其在太赫兹波段的介电弛豫机制。

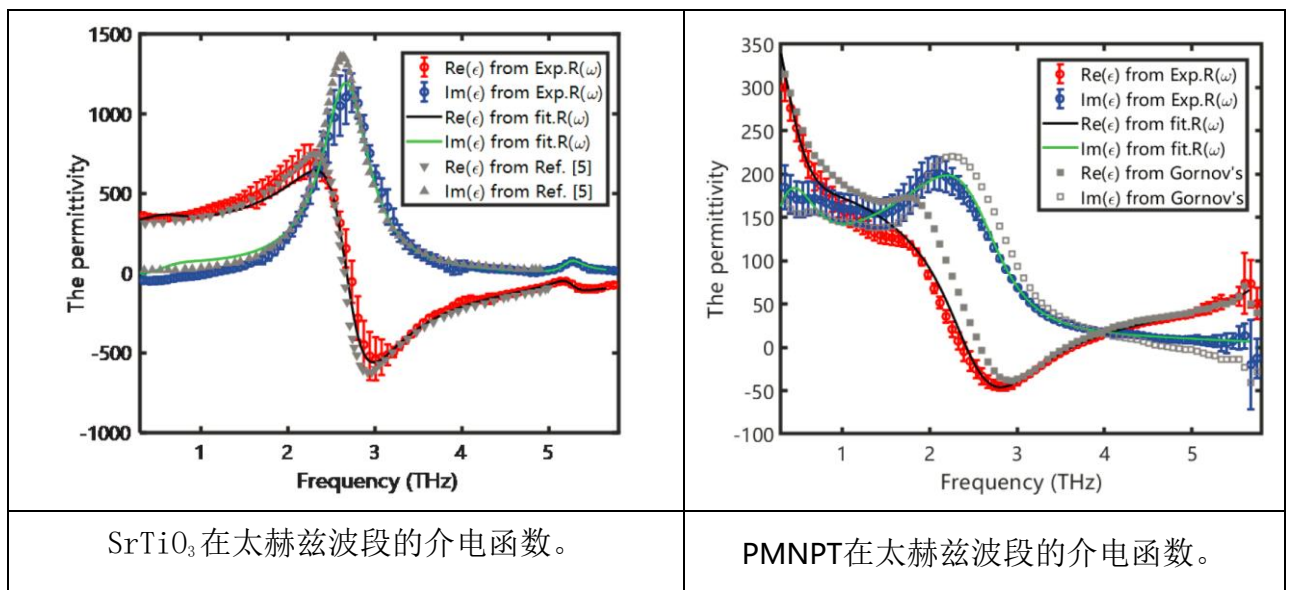


图 1 太赫兹椭偏仪测量的 STO（左图）和 PMNPT（右图）在太赫兹波段的介电函数。

关键词：太赫兹椭偏仪 铁电材料 PMNPT

参考文献

- 【1】 Quan Guo, Yuan Zhang, Zhi-hui Lyu, Dong-Wen Zhang, Yin-Dong Huang, Chao Meng, Zeng-Xiu Zhao, and Jian-Min Yuan, THz time-domain spectroscopic ellipsometry with simultaneous measurements of orthogonal polarizations. IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology 2019, Vol.9, No. 4, 422-429.

基金项目：国家自然科学基金 NSAF 联合基金重点项目 (NO. U1830206)。

专题代号：O

MgTiTa₂O₈：一种新型中介电常数微波介质陶瓷

储亚琪¹，赵丽平¹，刘远¹，刘鹏^{1*}

¹陕西师范大学物理学与信息技术学院，西安 710119

Email: chuyaqi222@163.com

摘要：现代通信领域，微波介电陶瓷广泛应用于制备谐振器、滤波器和天线等。目前微波器件的小型化以及5G通讯系统的快速发展迫切要求开发具有中高介电常数（ ϵ_r ），高品质因数（ $Q \times f$ ）和近零谐振频率温度系数（ τ_f ）的微波介质材料。本文首次报道了一种性能优异的新型中介电常数微波介电陶瓷：MgTiTa₂O₈。通过传统固相反应法，我们在1150–1300℃温度区间，制备了一系列纯相MgTiTa₂O₈陶瓷，显微结构致密，结晶良好。当烧结温度达到1225℃时，陶瓷最为致密，其微波介电性能也达到最优：介电常数为41.6， $Q \times f$ 值为 30,000 GHz， τ_f 值为+103.9 ppm/°C。通过XRD与Rietveld精修结果分析，该陶瓷属于金红石相的超晶格结构，空间群为P42/mnm (136)，其中金属阳离子Mg²⁺/Ti⁴⁺/Ta⁴⁺在2a和4f两个晶体学位置上以(Mg_{0.39}Ti_{0.39}Ta_{0.22})和(Mg_{0.18}Ti_{0.18}Ta_{0.64})有序排列。

关键词：MgTiTa₂O₈；微波介电性能；金红石超结构

基金项目：国家自然科学基金项目（No. 51572162）

* liupeng@snnu.edu.cn

专题代号：O

离子液体在关联氧化物界面二维电子气中的有效调控

钮伟^{1,*}、王学锋²、Y. Z. Chen³、普勇¹

1. 江苏省新能源技术工程实验室, 南京邮电大学理学院, 南京 210023

2. 人工微结构科学与技术协同创新中心, 南京大学电子科学与工程学院, 南京 210023

3. Technical University of Denmark, Risø Campus, Roskilde 4000

Email: weiniu@njupt.edu.cn

摘要: 随着现代电子科学技术及其相关产业的飞速发展, 传统的微电子工艺已无法满足现有的对于芯片小型化、更高集成度和更低能耗的需求。当传统半导体晶体管尺寸逐渐达到物理极限、热耗散问题愈发突出时, 人们已将目光转到包含有更加丰富物理特性的关联氧化物量子电子体系中。关联氧化物界面处的二维电子气蕴含了丰富的物理现象, 为下一代电子器件提供了广阔平台。然而, 关联氧化物界面处的高载流子浓度大大制约利用传统介电材料通过施加电场对界面奇异特性的调控能力。课题组采用离子液体取代传统的介电材料对界面器件进行了电场调控, 首先在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ 非同构界面实现了界面二维电子气的巨大调制效应。通过施加电场进而有效地调节载流子浓度, 观察到了氧化物界面的 Lifshitz 转变, 并伴随着自旋轨道耦合作用的极大增强, 同时阐明了界面二维电子气的电子结构。迁移率也在电场调控的作用下得到有效提升, 观察到了显著的量子振荡行为。^[1]

课题组团队还在 $\text{CaZrO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面二维电子气中利用离子液体电场调控实现了显著的金属-绝缘体转变。在静电调控的同时, 氧离子也在电场的作用下发生移动, 并填充了界面二维电子气中的氧空位, 提升了氧化物界面的质量。^[2]

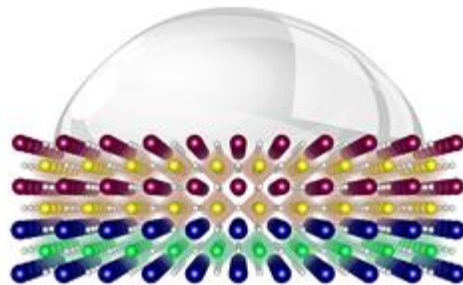


图 1 利用离子液体调控关联氧化物界面二维电子气

关键词: 氧化物界面 二维电子气 离子液体 电场调控

参考文献

- 【1】 W. Niu *et al.*, Giant Tunability of the Two-Dimensional Electron Gas at the Interface of γ -Al₂O₃/SrTiO₃, *Nano Lett.* 2017, 17, 6878.
- 【2】 W. Niu *et al.*, Electrolyte gate controlled metalinsulator transitions of the CaZrO₃/SrTiO₃ heterointerface, *Appl. Phys. Lett.* 2019, 115, 061601.

专题代号：○

钠铋双硫族化合物：具有多个应用前景的铁电高迁移率半导体

钟婷婷、潘明虎、高国营、付华华、吴梦昊、刘俊明

华中科技大学物理学院，武汉 430074

Email: D201677040@hust.edu.cn

摘要: 铁电与窄带隙高迁移率半导体的结合不仅使非易失性的存储和信号的有效操控这些功能成为可能, 而且也能促进有效的铁电光伏和热电的发展。然而目前的铁电材料如钙钛矿类的化合物通常带隙较大, 迁移率较低, 因此阻碍这些功能的应用。最近的一篇 (J. Am. Chem. Soc., 2018, 140, 3736) 报道了容易实现的、低温的、尺寸可调的溶液合成方法, NaBiS_2 和 NaBiSe_2 能被成功的在实验上合成出来, 而且组成它们的元素在自然界中是含量丰富且环境有好的。我们通过等一性原理的计算表明 NaBiS_2 和类似的化合物具有大的铁电极化 ($\sim 33 \mu\text{C cm}^{-2}$), 合适的带隙 ($\sim 1.6 \text{ eV}$), 和高的电子迁移率 ($\sim 10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), 虽然铁电的翻转势垒较低, 但是通过应用一个小的拉伸应力或者离子掺杂的方式能使极化增强, 从而使铁电在室温情况下变得强健。而且离子掺杂会使结构的扭曲增加、迁移率虽然会减小一些, 却可能会诱导出多铁性质。考虑到相似的化合物在光伏和热电方面以前的报道, 钠铋双硫族化合物由于很多理想的性质的共存相信通过调控将会有很好的表现。

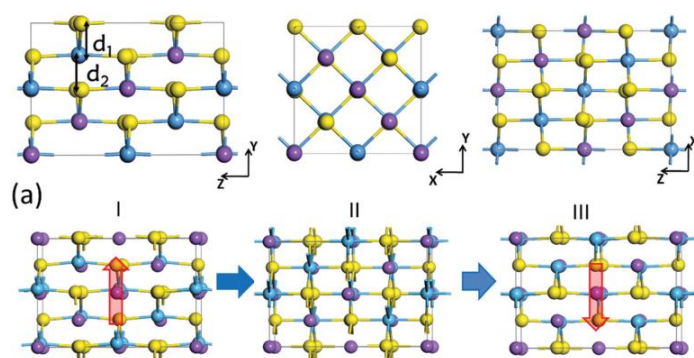


图 1. NaBiS_2 三个视角的结构图 (上排) 和在两个兼并极化态之间的翻转路径 (下排)。

关键词: 铁电、高迁移率半导体, 多铁

专题代号：○

薄膜铁电极化的界面调控：人工偶极子与挠曲电效应

柯善明¹、叶茂²、舒龙龙¹、郑仁奎¹、陈朗²

1. 南昌大学材料学院，南昌 330031
 2. 南方科技大学物理系，深圳 518055
- Email: ksm@ncu.edu.cn

摘要：铁电材料是一类重要的功能材料，其基本特征是具有可翻转的自发电极化。通常采用电场极化工艺可以使铁电体单畴化从而产生宏观的极性。然而在某些情况下铁电材料很难通过电激励来极化，比如结构中不存在电极、铁电材料的室温电阻过低且矫顽场较大等等，需要采用额外的极化控制手段。显而易见，若无需外加电场就可以使铁电材料“自极化”(self-poling)，将会大大简化铁电、压电等薄膜器件的结构和制备工艺，为相关器件的设计提供新的自由度。

本报告将介绍利用人工界面偶极子和挠曲电效应来控制薄膜的铁电极化，不需要额外的极化工艺，可以比较方便地实现铁电薄膜的自极化。团队采用激光分子束外延沉积技术制备了高质量的 BaTiO₃ 铁电薄膜，通过在衬底和铁电薄膜的界面插入不同的电荷层(LaTiO₃, LaAlO₃, SrAlO_x)实现了不同极性方向的人工偶极子，并且利用人工偶极子的电荷效应可以有效控制超薄(≤ 10 nm)铁电薄膜的极化状态；随着铁电薄膜厚度的增加，由于与衬底晶格尺寸的失配产生了应变梯度，从而导致了挠曲电效应参与对铁电极化状态的调控竞争。

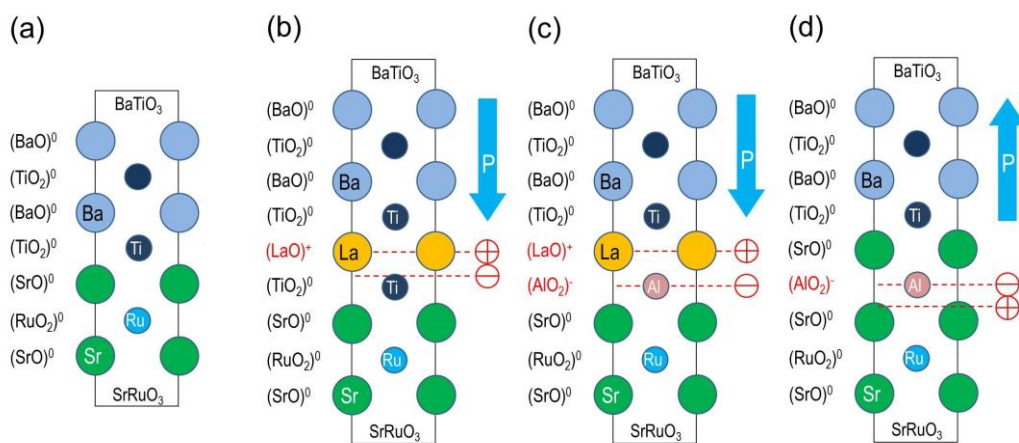


图 1. BTO/SRO 异质结中人工偶极子的设计模型

关键词：铁电极化，人工偶极子，挠曲电效应

专题代号：○

无铅 $1-x \text{ BiFeO}_3-x [0.85\text{BaTiO}_3-0.15\text{Bi}(\text{Sn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{O}_3]$ 陶瓷的制备及其储能研究

姬帅帅¹、李倩杰¹、曾敏¹、刘俊明²

¹ 华南师范大学华南先进光电研究院先进材料研究所，广州 510006

² 南京大学固体微结构与先进微结构创新中心实验室，南京 210093

Email: zengmin@scnu.edu.cn

摘要：无铅陶瓷在电介质储能方面一直备受科研人员的关注，如何提高储能密度，即获得高的击穿场强和大的极化值一直是科研人员追求的目标。目前，纯相 BiFeO_3 具有最大的极化值，但因其大的电滞回线，导致储能密度很低。设计通过 BiFeO_3 与线性弛豫体相结合的方式，在保留大的极化值的同时获得细的电滞回线，从而有利于实现高的储能性能。本工作中，通过固相烧结制备了一系列无铅 $1-x \text{ BiFeO}_3-x [0.85\text{BaTiO}_3-0.15\text{Bi}(\text{Sn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{O}_3]$ ($x=0.45-0.7$) 陶瓷，对其晶体相结构、铁电和储能特性进行了全面研究。XRD 结果表明对 BiFeO_3 进行掺杂后的所有样品与 $[0.85\text{BaTiO}_3-0.15\text{Bi}(\text{Sn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{O}_3]$ 样品峰位置保持一致；TEM 测试进一步证实所有陶瓷为单相固溶体结构；SEM 结果表明样品结构的致密，并随 x 的增加，颗粒大小先增加后减小，最大的平均颗粒大小为 $\sim 2.1 \mu\text{m}$ 。铁电测试表明：随着 x 的增加，剩余极化逐级减小，饱和极化逐渐增大，极化回线由铁电性向线性转变。相应地，可恢复能量存储密度 (W_{re}) 也呈现先增加后减小的趋势。在 $x=0.65$ 时获得最优的储能性能，其 W_{re} 高达 $\sim 3.2 \text{ J/cm}^3$ ，储能效率为 $\sim 84\%$ 。最后，对具有最优化储能性能的陶瓷样品，进行了温度稳定性测试，其温度稳定范围为 $25^\circ\text{C}-110^\circ\text{C}$ 。我们的研究表明：弛豫修饰的 BiFeO_3 基陶瓷在高能量脉冲储存器件方面的极具潜力。

关键词： BiFeO_3 基陶瓷，弛豫铁电体，储能密度，热稳定性

参考文献

- [1] Xianlu Gao, Ye Li, Jianwei Chen, Chen Yuan, Min Zeng, Aihua Zhang, Xingsen Gao, Xubing Lu, Qiliang Li and Jun-Ming Liu. *Journal of the European Ceramic Society*, 39(2019) 2331-2338.
- [2] Mingxing Zhou, Ruihong Liang, Zhiyong Zhou and Xianlin Dong, *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6, 8528.
- [3] Dawei Wang, Zhongming Fan, Di Zhou, Amir Khesro, Shunsuke Murakami, Antonio Feteira, Quanliang

Zhao, Xiaoli Tan and Ian M. Reaney, *J. Mater. Chem. A*, 2018, 6, 4133.

基金项目：国家自然科学基金项目(NO. 11574091)

专题代号：○

LaMO₃/YMO₃ 超晶格中的磁性和杂化非寻常铁电性

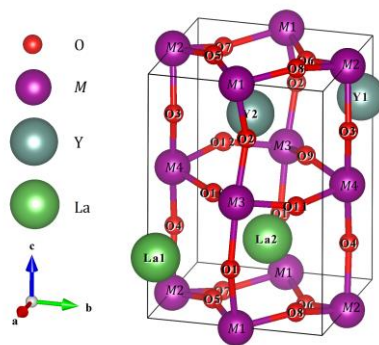
周朋霞^a、仲崇贵^a、赵志云^a、陈翠萍^a、刘俊明^b

^a 南通大学理学院, 南通 226007

^b 南京大学微结构实验室, 南京 210093

Email: ntzhoupx@ntu.edu.cn or chgzhong@ntu.edu.cn

摘要: 利用第一性原理, 研究了超晶格 LaMO₃/YMO₃ (M=Cr, Mn, Co and Ni)的晶体结构、电子结构和磁性质。发现超晶格 LaMO₃/YMO₃(M=Cr, Mn, Co)中会出现铁电性, 从而使其有可能成为多铁材料, 但在超晶格 LaNiO₃/YNiO₃ 中并未发现铁电性。电子结构计算表明超晶格 LaCrO₃/YCrO₃, LaMnO₃/YMnO₃, and LaCoO₃/YCoO₃ 是绝缘体且其磁基态分别为 G 型、A 型及 G 型反铁磁, 而超晶格 LaNiO₃/YNiO₃ 是半金属铁磁体。在分电子态密度和海森堡模型基础上分析了体系的电子结构和磁基态结构, 利用平均场理论计算了磁相变温度。利用 Born effective charge model and Berry phase method 计算了超晶格 LaMO₃/YMO₃(M=Cr, Mn, Co)的铁电性, 发现极化主要来自 *b* 方向 LaO 层和 MO₂ 层相对位移的差别, 预测到杂化非寻常铁电性(hybrid improper ferroelectricity)的存在。研究表明, 通过合适的设计两个含有相同磁元素的非铁电材料组成的超晶格可以得到多铁材料, 并具有可调的电子结构、磁基态、相变温度和杂化非寻常铁电性。



关键词: 超晶格 LaMO₃/YMO₃ (M=Cr, Mn, Co and Ni) 杂化非寻常铁电性 多铁性

参考文献

- 【1】 Nicole A. Benedek and Craig J. Fennie, Hybrid Improper Ferroelectricity: A Mechanism for Controllable polarization-Magnetization Coupling, *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **106**, 107204.
- 【2】 H. J. Zhao, W. Ren, Y. R. Yang, J. Íñiguez, X. M. Chen and L. Bellaiche, Near room-temperature multiferroic materials with tunable ferromagnetic and electrical properties, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 4021.
- 【3】 N. A. Spaldin and R. Ramesh, Advances in magnetoelectric multiferroics, *Nature Materials*, 2019, **18**, 203-212.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (NO. 11604164), 南通大学自然科学基金 (NO.15B16, 15ZY14)

专题代号：○

基于低温压电力显微镜的铁酸铋薄膜极化保持性研究

苏楠、杨丹妮、王静、张金星*

北京师范大学物理学系，北京 100875

Email: jxzhang@bnu.edu.cn

摘要：与产业化的半导体器件相比，铁电存储器具有功耗低、抗电磁辐射、高速读写、理论存储密度极高的优势，不仅有望取代普通存储器，并且在军事、空间技术、移动电话和射频系统等特殊领域还具有应用前景，因此受到了广泛关注。铁电存储器的极化保持损失是一直以来的挑战，目前关于极化保持性的研究基本处于室温及以上的环境，然而，对于特殊领域中低温、真空、变温等极端的工作环境，人们还未进行研究。本工作采用了新一代的德国 attocube 低温原子力显微镜系统从纳米尺度研究了低于室温的温区内铁酸铋薄膜的极化保持性。我们在 4 K 下以扫描探针在菱形相铁酸铋薄膜中写入电畴，并在变温过程中观察纳米尺寸电畴的极化保持性，发现在升温过程中极化保持严重失效，而降温过程中极化保持损失则明显减少，通过文献调研推测与表面屏蔽电荷以及铁弹性畴壁有关，之后，我们发现相比于菱形相铁酸铋，混合相铁酸铋在变温时极化保持性大大提高，说明铁弹性畴壁可能是极化保持失效的关键原因。本工作为未来新型铁电存储器在极端工作环境下的器件可靠性研究提供了微观尺度上的参考价值。

关键词：铁酸铋薄膜，低温压电力显微镜，极化保持损失

基金项目：国家重点研发计划（NO. 2016YFA0302300）等

专题代号: O

$(1-x)(\text{In}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_2+x\text{CaTiO}_3$ 复相陶瓷介电性能

[0]

雷明亮

陕西师范大学物理学与信息技术学院, 西安 710000

Email: 87417636@qq.com

摘要: 优良的电容器不仅要求在较宽的温度、频率范围内拥有优异的介电性能,同时要求能够在一定的工作电压下保持优异介电性能的稳定,因此需要陶瓷具有稳定的偏压介电性能和较高的击穿场强。本课题组采用高能球磨法先将烧结好的 $(\text{In}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_2$ 陶瓷磨细,再结合常规固相反应法制备了 $(1-x)(\text{In}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_2+x\text{CaTiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.8$)复合陶瓷。XRD和SEM结果表明, TiO_2 和 CaTiO_3 共存良好,晶粒尺寸随着 CaTiO_3 的增加而减小同时击穿场强不断提高, ϵ' 随着 CaTiO_3 含量的增加而减小,当 $x=0.2$ 时复合陶瓷的性能最佳, $\epsilon'=2470$, $\tan\delta=0.07$,在 $-55^\circ\text{C} \sim 125^\circ\text{C}$ 的温度范围内,介电常数温度系数(@1 kHz)变化小于 $\pm 15\%$,满足X5R电容的使用条件,优良的频率稳定性可以满足在 $500\text{Hz} \sim 30\text{MHz}$ 范围内 $\tan\delta < 0.1$,通过添加第二相 CaTiO_3 使得复相陶瓷的偏压性能得以提升,在 $0 \sim 400\text{V/cm}$ 的测试偏压下介电常数和介电损耗均保持稳定。

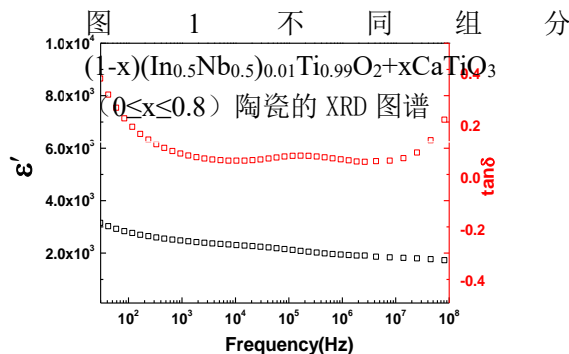
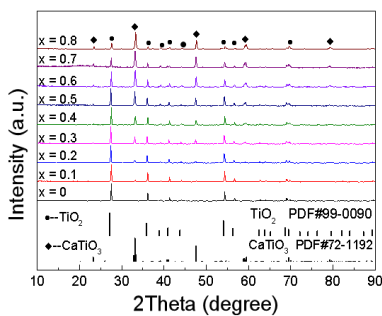


图 2 $(1-x)(\text{In}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_2+x\text{CaTiO}_3$ $x=0.2$ 陶瓷室温下的介电频谱

关键词：直流偏压，巨介电，低损耗

参考文献

- [1] Xiulei Cui, Peng Liu, Baochun Guo, Yuechan Song. Stable colossal permittivity and low loss in $(\text{In}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.005}\text{Ti}_{0.995}\text{O}_2 + x\text{mol}\% \text{ZrTiO}_4$ composite ceramics under DC bias voltage *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29, 18441–18448
- [2] Krause A, Weber WM, Pohl D, et al. Investigation of band gap and permittivity of the perovskite CaTiO_3 in ultrathin layers. *J Phys D: Appl Phys* 2015;48:415304, 7 pp.

专题代号：○

Ca, Mn 共掺 BFO 薄膜制备及其光伏性能研究

裴卫杰、陈剑、游迪、何焕锋、黎明锴、张清风、卢寅梅、何云斌*

湖北大学材料科学与工程学院，湖北武汉 430062

Email: ybhe@hubu.edu.cn*

摘要：BiFeO₃ (BFO)是目前单相多铁性磁电材料中唯一具有高于室温居里温度和奈尔温度的材料^[1]，且 BFO 用于铁电光伏器件，其较大的剩余极化(~100 μC/cm²)、相对较小的带隙能量(~2.70 eV)等特性引起了人们的广泛关注^[2]。然而 BFO 中巨大的漏电流极大阻碍了其在光伏领域的应用。合适的离子掺杂可有效降低 BFO 的漏电流同时降低其光学带隙，这有利于其光伏器件性能的改善和提高。近年来，有关 BFO 的研究表明，A 位钙离子掺杂可以有效降低 BFO 光学带隙；B 位锰离子掺杂不仅能降低 BFO 的光学带隙，还能降低其漏电流从而有效提高其剩余极化强度。

基于此，我们用 Ca、Mn 共掺 BFO 的方式来降低其光学带隙同时提高其剩余极化强度，进一步提高 BFO 的光伏性能。本工作中，我们采用脉冲激光沉积法，以 Bi_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.95}Mn_{0.05}O₃ 陶瓷为靶材，以 SrTiO₃(STO)为衬底、SrRuO₃(SRO)为底电极，制备了 Bi_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.95}Mn_{0.05}O₃ 外延薄膜，选用直径为 150 μm 的圆形透明 ITO 作顶电极，制得了如图 1 所示的 Bi_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.95}Mn_{0.05}O₃ 基光伏器件。研究结果表明，我们成功制备了纯钙钛矿相 Bi_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.95}Mn_{0.05}O₃ 外延薄膜。相比于纯 BFO 薄膜，Bi_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.95}Mn_{0.05}O₃ 薄膜具有较小的光学带隙 (2.41 eV) 和较大的剩余极化强度 (92.5 μC/cm²)。同时，Bi_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.95}Mn_{0.05}O₃ 基器件的光伏性能较纯 BFO 基光伏器件有明显改善 (图 2)，其在负极化下的 J_{sc}=260.82 μA/cm²，V_{oc}=-0.29 V，较未掺 BFO 薄膜 (J_{sc}=77.85 μA/cm²，V_{oc}=-0.11 V) 有了极大提

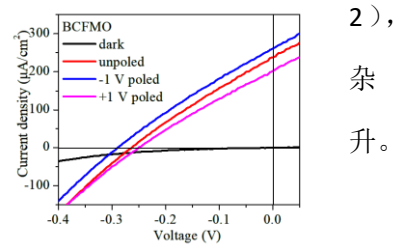
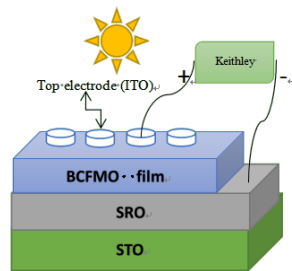


图 1 Bi_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.95}Mn_{0.05}O₃ 薄膜光伏器件结构示意图。图 2 Bi_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.95}Mn_{0.05}O₃ 薄膜器件的 J-V 曲线。

关键词：BFO 掺杂 光学带隙 剩余极化 光伏效应

参考文献：

- 【1】 Catalan *et al.* Physics and Applications of Bismuth Ferrite. *Advanced Materials*, 2009, 21(24), 2463-2485.
- 【2】 J. E. Spanier *et al.*, Power conversion efficiency exceeding the Shockley–Queisser limit in a ferroelectric insulator. *Nat. Photonics*. 2016, 10, 611–616.

基金项目：国家自然科学基金项目 (NO. 51572073, 11774082, 51872079, 61874040) , 湖北省自然科学基金项目 (NO. 2016AAA031, 2018CFB700)

专题代号: ○

Orthogonal electric control of the field-effect with two-dimensional ferroelectric

Yue Li, Hualing Zeng

International Center for Quantum Design of Functional Materials (ICQD),
University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China

Email: liyue99@mail.ustc.edu.cn

Abstract: Tuning the electric properties of crystalline solids is at the heart of material science and electronics. However, limited by the linear electric response of most dielectrics, the electrostatic gating requires restricted stereo device structure design. This strongly hinders the device miniaturization beyond Moore's law and limits their application in specific areas only. Here, utilizing the unique electric dipole locking in van der Waals (vdW) ferroelectric α -In₂Se₃, we report a new approach to establish the electric gating effect, where the electrostatic doping in the out-of-plane direction is induced and controlled by an in-plane voltage. With the vertical vdW heterostructure of ultrathin α -In₂Se₃ and MoS₂, we validate an in-plane voltage gated coplanar field-effect transistor (CP-FET) with distinguished and retentive on/off ratio. Our results demonstrate unprecedented electric control of ferroelectricity, which paves the way for integrating two-dimensional (2D) ferroelectric into novel nanoelectronic devices with broad applications.

Key words: dipole locking, van der Waals ferroelectric, α -In₂Se₃, coplanar field-effect transistor

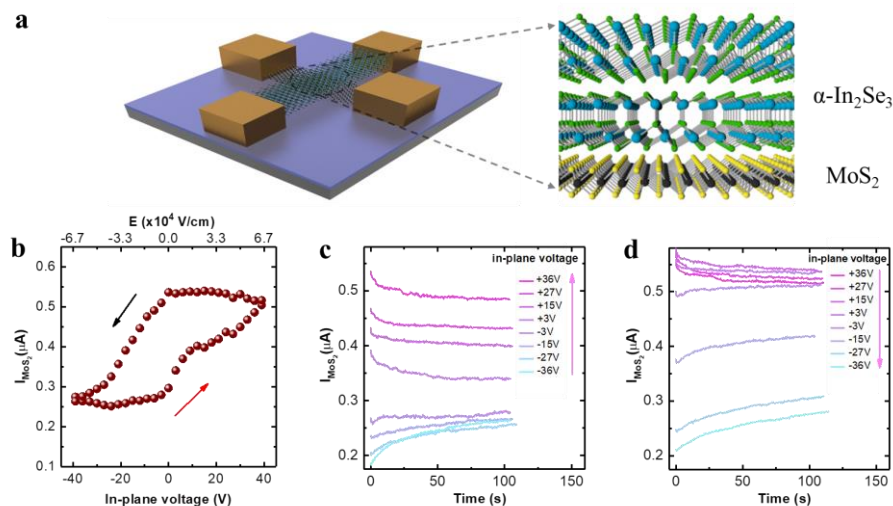


Figure 1. Demonstration of the in-plane voltage gated field-effect transistor. (a) 3D schematic diagram of the CP-FET. The CP-FET is fabricated by vertically stacking MoS₂ and α -In₂Se₃ thin layers. (b) The hysteretic in-plane ferroelectric gating of the CP-FET. The conductance of the MoS₂ channel is tuned by the IP gate voltage with clear electrical hysteresis loop. (c) and (d) Time dependent conductance study of the CP-FET. The variation of the channel current follows the decay of the electric polarizations. The arrow indicates the measuring sequence.

【1】 Li, Y.; Zeng, H.; et al. Orthogonal electric control of the field-effect with two-dimensional ferroelectric. Submitted, 2019.

基金项目： Grant No.2017YFA0205004, 2018YFA0306600, and 2017YFA0204904, Grant No.11674295, 11674299, 11374273, 11634011, and 51732010 ,Grant No. WK2340000082 and WK2060190084

专题代号：○

铁电固溶体相变和性能调控的唯象模型

马文辉

汕头大学物理系，汕头 515063

Email: whma@stu.edu.cn

摘要：近期我们运用唯象理论研究了一些铁电固溶体相变和性能的调控。主要包括：1) BST 的相变和介电可调；2) PST 体系中的 MPB；3) BCT-BZT 的唯象模型及相变和电热效应研究；4) 外延应变的取向效应等。本报告将略述及铁电固溶体相变的唯象模型及介电可调和电热效应，而主要讨论取向效应对外延薄膜的相变和铁电性的影响。人们目前关注的一般是 (001) 取向的外延生长，只有很少的研究关注到其它的外延取向。运用热力学唯象理论模型可以通过坐标变换建立适合研究任意外延取向铁电薄膜中应变效应的新的自由能函数，从而能够分析和预测各种外延取向材料的结构相变和铁电性质，为实验研究者提供一定的参考。作为一个例子，我们将介绍近期发表的关于 (011) 取向外延生长情况下任意的的外延应变对钛酸钡相变和铁电性的影响规律，并将模型计算结果与相关的实验结果和第一性原理计算结果作比较。

关键词：外延应变，取向效应，介电可调，电热效应，唯象模型。

参考文献

【1】F. Wang and W. Ma*, J. Appl. Phys. 125, 082528 (2019).

【2】B. Du and W. Ma*, J. Am. Ceram. Soc. 102, 2604-2610 (2019).

专题代号：○

微结构调控膨胀特性与自发极化

田鹤、张泽

浙江大学材料科学与工程学院，杭州 310027

Email: hetian@zju.edu.cn

摘要：零膨胀材料因其在高精度仪器、极端条件元器件等方面极具应用价值而备受关注。然而，目前发现的零膨胀材料仍非常稀少，设计制备宽服役温度范围、低膨胀系数的零膨胀材料是该领域的核心目标。针对这一问题，该团队进行了系统的原位实验及微结构研究，表明铁电材料中，封闭介孔内存在着正负铁电极化表面，这些表面分别由氧离子、氧空位的聚集而被屏蔽。这一特殊的自发铁电极化屏蔽机制使得介孔微区附近的铁电性消失，从而显示出正膨胀性能。这一特性与钛酸铅本征的负膨胀性质相协同，从而使单晶介孔钛酸铅纤维表现出零膨胀的特性。成功将大量纳米尺度的封闭介孔引入到单晶钙钛矿钛酸铅中，这有效地调制了热膨胀性能，其晶胞体积在极宽的温度范围内基本保持不变。这一研究揭示了铁电体内部表面微结构的构建及其铁电极化屏蔽机制对材料热膨胀性能起到了显著调控作用，为设计、制备性能优异的新一类单相零膨胀材料提供了新思路。（*Nature Communications*, 9 (2018) 1638）

另一方面，由于尺寸、表面和界面效应以及量子效应等因素，材料中的有序结构，如铁磁有序、铁电有序等，通常在极限尺寸下被显著抑制。由于长程有序的尺寸限制，到目前为止，在室温下实现具有垂直于表面极化的原子厚度铁电薄膜仍然是一个艰巨的挑战，严重制约了高密度非易失性存储器件的发展与小型化。针对这一问题，我们团队利用球差校正电子显微镜，在一个单位晶胞厚的 BiFeO_3 薄膜中直接观察到了面外的强自发极化，并且实现了高达 370% 的隧道电流变效应。这一发现证实了 BiFeO_3 薄膜中的铁电临界厚度可以通过结构设计以实现突破，这对于高密度数据存储显示出巨大的应用前景，将为铁电基器件的小型化突破开辟可能性。（*Nature communications* 9 (2018) 3319）

关键词：零膨胀 铁电薄膜 微结构

参考文献

- 【1】 Z Ren, R Zhao, X Chen, M Li, X Li, H Tian, Z Zhang, G Han, Mesopores induced zero thermal expansion in single-crystal ferroelectrics, *Nature communications* 9 (1), 1638
- 【2】 H Wang, et al., Direct observation of room-temperature out-of-plane ferroelectricity and tunneling electroresistance at the two-dimensional limit, *Nature communications* 9 (1), 3319

专题代号：O

金-铌酸锂复合超材料薄膜的光学调控及应用

黄继杰

中山大学材料学院，广州 510006

Email: huangjj83@mail.sysu.edu.cn

摘要：金（Au）纳米颗粒有着明显的表面等离子增强效应，在生物医学等领域有着重要的应用。铌酸锂（LiNbO₃）则具有铁电、压电、热电以及非线性光学等性能，在光学器件领域有着极其广泛的应用，包括声光调制器、二次谐波发生器及波导器件等。包含金属和介电氧化物的复合超材料展现出了一些奇特的光学特性，这对于光学器件的制备至关重要。之前制备包含金纳米颗粒的复合超材料的方法主要都涉及到一些复杂的纳米制造或者是利用昂贵的生长模板。

在本项工作中，本课题组利用脉冲激光沉积的方法成功合成了金-铌酸锂复合材料薄膜，并且通过调节生长条件（包括激光能量、靶材基底间距、生长温度等），对金纳米颗粒的大小和密度成功进行了调控，从而调节其光学效应。通过 X 光衍射和高分辨透射电镜等测试发现，虽然嵌入了金纳米颗粒，铌酸锂本身的结晶性能并没有因此变差，反而减少了纯铌酸锂的横向多向生长。更有意思的是通过嵌入不同大小及密度的金纳米颗粒，表面等离子增强的波长范围和强度也会随之改变，这对于相应光学器件的应用有重要意义。随后，我们将金-铌酸锂复合材料薄膜用于制作非晶硅基的波导器件并得到了低光散射的性能，这对于先进光子集成电路有着很好的借鉴作用。

关键词：铌酸锂 金纳米颗粒 光学调控 薄膜

【1】 J. Huang *et al.*, Tailorable Optical Response of Au-LiNbO₃ Hybrid Metamaterial Thin Films for Optical Waveguide Applications, *Adv. Opt. Mater.* 2018, 6 (19), 1800510.

专题代号：○

铁电金属 Nb:PbTiO_{3-δ} 的输运和多铁性研究

姚洪宝、王洁素、金奎娟、张庆华、任文宁、V. Pazhanivelu、谷林、
葛琛、郭尔佳、许秀来、王灿、杨国桢
中国科学院物理研究所，北京 100190
Email: hongbaoyao@iphy.ac.cn

摘要：Anderson 和 Blount 在 1965 年提出的金属性和铁电极化在同一材料中被认为是互不兼容的，因为自由载流子会中和极化电荷。但令人惊讶的是，近年来实验上已经发现了好几种极性金属结构，例如高压合成的 LiOsO₃，带氧空位的 BaTiO_{3-δ}，WTe₂，BaTiO₃/SrTiO₃/LaTiO₃ 超晶格，NdNiO₃ 和 Ca₃Ru₂O₇ 等。除了实验实现之外，极性金属结构还因其潜在的奇异的光学响应、磁电和超导性质而引起了理论设计的广泛兴趣并得到实现。这些发现让我们重新审视对微观尺度上电磁作用的理解。

物理所光物理重点实验室 L03 组，从结构设计出发，利用 Nb 掺杂和生长氧压的调控，在 SNT0 衬底上生长的本征铁电材料 PbTiO₃ 里实现了室温下的极化和金属性共存并观察到了各向异性的输运现象以及高达 -50% 的负磁阻现象，如下图 1 所示。此外，由于氧空位的引入，该团队还在该极化金属里首次发现了铁磁性。这些铁电性、铁磁性和金属性的发现，为多铁金属材料的发展提供了先例。同时，理论预测 Nb:PbTiO_{3-δ} 存在半金属性，这些发现还可能为自旋电子器件提供潜在的应用。

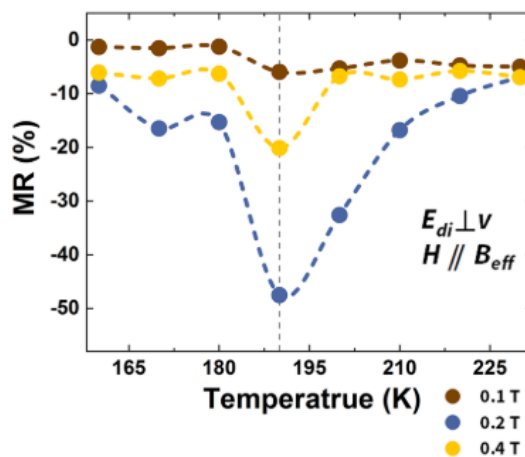


图 1 8Pa 氧压下生长的 PbNb_{0.12}Ti_{0.88}O₃ 中的负磁阻现象

关键词：铁电金属，多铁，磁阻，钙钛矿氧化物

参考文献：

【1】 J. S. Wang *et al.*, Magnetoresistance in Metallic Ferroelectrics, *ACS Appl. Electron. Mater.* 2019, 1 (7), 1225.

基金项目：国家重点基础研究发展规划项目(NO. 2017YFA0303604)
国家自然科学基金项目(NO. 11721404, 51761145104, and 11674385)
中国科学院前沿科学重点研究项目(NO. QYZDJ-SSW-SLH020)

专题代号：○

掺杂钙钛矿铁电体中的失效偶极子模型

刘佳¹、靳立²、魏杰²、张楠²、王大威^{3*}、贾春林³

1. 西安交通大学，金属材料强度国家重点实验室，材料与科学学院，西安，710049
2. 西安交通大学，国际电介质中心，电子与信息工程学院，西安，710049
3. 西安交通大学，金属材料强度国家重点实验室，微电子学院，西安，710049
Email: dawei.wang@xjtu.edu.cn

摘要：

为改进钙钛矿型铁电体的铁电性能，掺杂是一种十分重要的方法。实验中普遍接受的掺杂作用是由氧空位、铁电畴、晶粒大小等因素导致的。实际上，掺杂的机理很难直接从实验的观察直接验证。在这里，我们提出了一种可进行数值计算并可追踪的经验型模型来解释掺杂效应。以 Fe 掺杂 BaTiO₃ 为例，Fe³⁺ 进入的晶胞及其第一近邻的晶胞会失去极化特性，形成失效偶极子模型^{1,2}。通过蒙特卡洛方法对模型进行计算，对失主掺杂体系中铁电性能的变化、相变温度进行了理论计算，并成功地重复出来实验结果。根据体系内部电偶极子的结构信息，我们提出了一种新的掺杂驱动因素——活跃偶极子，这类电偶极子分布在失效偶极子附近。利用此类电偶极子，文中对掺杂如何影响铁电性质和相变温度的变化进行了合理解释^{2,3}。

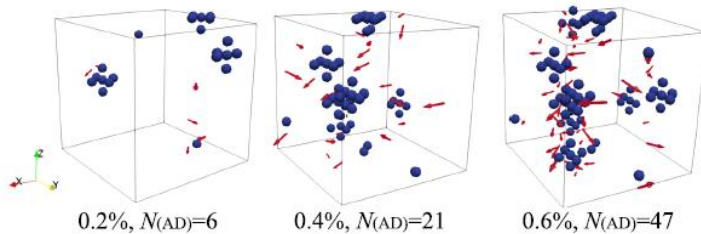
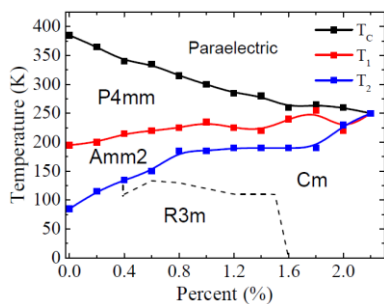


图 1 Fe 掺杂 BTO 相变图

图 2 活跃偶极子和失效偶极子模型分布图

关键词：掺杂，相变温度，钛酸钡，失效偶极子

参考文献

- 【1】 Zhong W, Vanderbilt D, and Rabe K M. First-principles theory of ferroelectric phase transitions for perovskites: The case of BaTiO₃. *Phys. Rev. B* 1995, 52, 6301.
- 【2】 Wang D, Bokov A A, Ye Z G, et al. Subterahertz dielectric relaxation in lead-free Ba(Zr,Ti)O₃ relaxor ferroelectrics. *Nat. Commun.* 2016, 7, 11014.
- 【3】 Kasap S O. *Principles of Electronic Materials and Devices*, 3rd ed. (McGraw-Hill, New York, 2006).

基金项目：国家自然科学基金项目（NO. 11574246, 51390472, U1537210, 51772239, 11804138, 11564010）

专题代号：○

固体电介质中空间电荷引起的塞贝克效应

陈浩基 (Ho-Kei Chan)¹、贺达海 (Dahai He)²

1. 哈尔滨工业大学（深圳）理学院，深圳 518055 Email: hokeichan@hit.edu.cn

2. 厦门大学物理科学与技术学院，厦门 361005 Email: dhe@xmu.edu.cn

摘要：我们从理论上证明，在空间电荷存在的情况下，固体电介质的塞贝克系数可以超出线性响应区域的相应极限。在这项研究中，我们考虑 p 型和 n 型载流子的共存，并通过质量作用定律将这两种载流子的浓度相互关联。如果仅考虑欧姆电导率或均匀分布的空间电荷，塞贝克系数跟线性响应区域中昂萨格倒易关系所给出的是一样，其绝对值处于 0 与 k/q 之间（ k 为玻尔兹曼常数、 q 为电子电荷）。但在非线性响应区域，如果本征载流子的浓度可以忽略而空间电荷出现一个不均匀的分布，昂萨格倒易关系不再成立，而塞贝克系数的绝对值处于 k/q 与 $2k/q$ 之间，突破了线性响应区域的限制。

关键词：热电、塞贝克效应、空间电荷、电介质、昂萨格倒易关系

参考文献

- 【1】 H.-K. Chan and D. He, Space-charge-induced Seebeck Effect in Solid Dielectrics, *J. App. Phys.* (Accepted)
- 【2】 H.-K. Chan, C. H. Lam, and F. G. Shin, Time-dependent space-charge-limited conduction as a possible origin of the polarization offsets observed in compositionally graded ferroelectric films, *J. App. Phys.* 2004, 95, 2665.
- 【3】 H.-K. Chan, A general conductivity expression for space-charge-limited conduction in ferroelectrics and other solid dielectrics, *Ferroelectrics - Characterization and Modeling* (IntechOpen, London, 2011).
- 【4】 H.-K. Chan, Y. Zhou, C. H. Lam and F. G. Shin, Theory of time-dependent space-charge-limited conduction, *Proceedings of IEEE 9th International Conference on Solid Dielectrics*, 2007, 35.

基金项目：陈浩基 - 深圳市基础研究项目（项目号 JCYJ20160531193515801）

贺达海 - 国家自然科学基金项目（项目号 11675133）